Том 68, Номер 3





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



# СОДЕРЖАНИЕ

-

\_

# Том 68, номер 3, 2023

Геохимия, возраст и геодинамические особенности формирования вулканитов Индигирского разреза, Уяндино-Ясачненского вулканического пояса (Северо-Восток Азии) <i>А. В. Ганелин, М. В. Лучицкая, М. В. Маскаев</i>	227
Физико-геохимические механизмы генезиса алмазов типа "Матрешка" на основе мантийно-карбонатитовой теории Ю. А. Литвин	255
Кристаллогенетические предпосылки возникновения уникальной формы алмаза "Матрешка" — эффект захвата алмазного включения двойником кристаллов алмаза <i>А. Д. Павлушин, Д. В. Коногорова</i>	271
Формирование азотных терм в системах "вода—гранит" и "вода—порфирит" С. Х. Павлов, К. В. Чудненко	285
Средообразующий эффект пузырьковых газовыделений в Голубой бухте (Черное море): кислородный режим и бактериальные маты <i>Т. В. Малахова, А. И. Мурашова, И. Н. Иванова, А. А. Будников,</i> <i>Л. В. Малахова, Е. А. Краснова, О. А. Рылькова, Н. В. Пименов</i>	294
Содержание и формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях моря Лаптевых <i>Т. А. Горяченкова, А. В. Травкина, А. П. Борисов, Г. Ю. Соловьева,</i> <i>И. F. Казинская, А. Н. Лигаев, А. П. Новиков</i>	306
Оценка минералогического состава и содержания органического вещества пород нефтяных сланцев методом ИК-микроскопии Н. Г. Ташикова, Ю. Ю. Патрода, М.Ю. Спасациих, Э. А. Вторушица, М. Г. Куликов	230
М. Н. Вторушин, В. М. Куклина, С. В. Нехорошев, Е. В. Козлова, Ю. В. Костина	315

# ГЕОХИМИЯ, ВОЗРАСТ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВУЛКАНИТОВ ИНДИГИРСКОГО РАЗРЕЗА, УЯНДИНО-ЯСАЧНЕНСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПОЯСА (СЕВЕРО-ВОСТОК АЗИИ)

© 2023 г. А. В. Ганелин<sup>а, \*</sup>, М. В. Лучицкая<sup>а</sup>, М. В. Маскаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия \*e-mail: al-gan@yandex.ru Поступила в редакцию 12.07.2022 г. После доработки 08.08.2022 г. Принята к публикации 10.08.2022 г.

Уяндино-Ясачненский вулкано-плутонический пояс (УЯВП) является одной из крупнейших структур подобного типа на Северо-Востоке Азии. Его образования протягиваются в северо-западном направлении на 900 км от верховьев р. Колыма к верховьям р. Селеннях. Для пояса характерна сильная фациальная изменчивость и зональность, выраженная в смене с северо-востока на юго-запад вулканитов основного состава (Илиньтасская зона) кислыми вулканитами (Дарпирская зона). Недостаточная изученность УЯВП приводит к неоднозначной интерпретации его геодинамической природы и эволюции вулканизма. В статье рассмотрены новые детальные геохимические, изотопные и геохронологические данные для вулканитов индигирского разреза Дарпирской зоны УЯВП. Датирование вулканитов U-Th-Pb SIMS методом по циркону показало, что породы разреза, относимые ранее к оксфордскому-титонскому ярусам, являются более молодыми:  $150 \pm 2 - 152 \pm 2$  млн лет, что соответствует только тионскому времени. Для андезитов основания разреза характерны дефицит Ta-Nb, соотношение индикаторных элементов (Th/Nbpm, La/Nbpm, La/Smpm >1), очень низкие значения  $\varepsilon_{\rm Nd} = (-8)$  – что может свидетельствовать о контаминации мантийных источников континентальной корой. Перекрывающие андезиты кислые вулканиты имеют характеристики постколлизионных гранитоидов. Они также характеризуются значительными вариациями величины  $\epsilon_{Nd}$  от -2.4 до -6.5 и модельных возрастов. Закономерное положение пород в разрезе, а также характерное для островодужных построек увеличение щелочности и кремнекислотности вверх по разрезу от андезибазальтов к риолитам верхов разреза позволяет предполагать, что надсублукционные расплавы генерировались под коллизионной корой. Источником таких расплавов мог быть фрагмент мантии обогащенной флюидами в процессе предшествующей субдукции.

**Ключевые слова:** Уяндино-Ясачненский вулкано-плутонический пояс, коллизия, субдукция, активная континентальная окраина, Колымо-Омолонский микроконтинент, геохимия, геохронология, U-Pb SHRIMP, циркон

DOI: 10.31857/S0016752523030056, EDN: NXBMLQ

#### введение

Уяндино-Ясачненский вулкано-плутонический пояс (УЯВП) является важным элементом мезозойских структур Верхояно-Колымской складчатой системы. Несмотря на длительную историю исследований, он до сих пор представляет собой слабоизученный объект. Основные сведения о геологии УЯВП представлены в публикациях (Данилов, Ставский, 1984; Парфенов, 1984; Гедько, 1988; Сурнин, 1990; Дылевский, 1994; Трунилина и др., 2004; Трунилина и др., 2007; Akinin et al., 2020 и др.).

Терригенно-вулканогенные комплексы УЯВП перекрывают структуры коллизионного пояса Черского. Они протягиваются широкой полосой (100—150 км) на расстояние около 900 км в северо-западном направлении от верховьев р. Колыма к верховьям рек Селеннях и Уяндина (рис. 1а, 1б). Формирование УЯВП связывают с заложением зоны субдукции в поздней юре. Последующее развитие этой субдукционной зоны привело к закрытию Оймяконского океанического бассейна и коллизии Сибирского континента и Колымо-Омолонского супертеррейна (Парфенов, 1984; Гедько, 1988; Оксман, 2000). Согласно биостратиграфическим данным (Данилов, Ставский, 1984) возраст УЯВП характеризуется широкими вариациями в пределах поздней юры, а для самих пород характерна сильная фациальная изменчивость как вкрест, так и по простиранию. Имеющиеся геохронологические данные, полученные методами Rb-Sr и K-Ar изотопии для валовых проб вулканитов, составляют от 160 до 150 млн лет (Трунилина, 2007).

Важной особенностью пояса является зональность, выраженная вкрест простирания. Согласно данным (Парфенов, 1984; Гедько, 1988; Дылевский, 1994) с северо-востока на юго-запад выделяются две контрастные по составу вулканитов зоны, которые тянутся вдоль простирания пояса: Ильиньтасская, сложенная преимущественно вулканитами основного состава, и Дарпирская с преобладанием кислых вулканитов. Следует отметить, что большинство исследований УЯВП проводилось в Илиньтасской зоне, в ее центральной (Гедько, 1988; Терехов, Дылевский, 1988) и северо-восточной частях (Трунилина и др., 2004, 2007). Согласно данным Гедько (1988) в строении УЯВП можно выделить четыре вещественных комплекса, отвечающих главным этапам развития пояса. Первый комплекс представлен терригенными породами батско-келловейского возраста с конгломератами в основании, которые с угловым несогласием перекрывают карбонатные комплексы палеозоя, триаса и нижней юры. Мощность отложений меняется от десятков-сотен метров на северо-востоке до 2000 м на юго-западе. Второй комплекс – вулканогенный. Он представлен вулканитами преимущественно основного состава, которые согласно перекрывают терригенные породы первого комплекса. Отмечается большое количество лав с подушечной и канатной отдельностями. Вверх по разрезу базальты постепенно сменяются эффузивами среднего состава, переслаивающимися с туфотерригенными породами. Мощность отложений комплекса меняется вкрест простирания от 500 м вдоль юго-западного фронта пояса до 1500 м в центральной части. В составе третьего комплекса выделяются вулканогено-терригенные породы с вулканитами кислого состава, кислыми туфами, алевролитами, глинистыми сланцами. На основании комплекса двустворок, породы характеризуются раннекиммеридж-ранневолжским возрастом. Четвертый комплекс присутствует только в югозападной части пояса и характеризуется сильной фациальной изменчивостью. В его составе выделяются два типа разреза. В первом типе породы комплекса представлены туфо-терригенными разновидностями и кислыми туфами, которые перекрываются вулканомиктовыми песчаниками и алевролитами с маломощными прослоями угля. Второй тип представлен туфотурбидитами с олистолитами палеозойских известняков, которые перекрываются толщей кислых вулканитов. Суммарная мощность третьего и четвертого комплексов варьирует от 2 до 4 км (Гедько, 1988). Из приведенного описания хорошо видно, что наблюдается омоложение возраста пород вкрест простирания от Илиньтасской к Дарпирской зоне (Дылевский, 1994).

Вещественные комплексы УЯВП в различной степени деформированы. Наиболее интенсивно угловое несогласие между батскими конгломератами и палеозойско-раннемезозойским фундаментом проявлено в Илиньтасской зоне. Здесь же наблюдаются более интенсивные деформации (Зоненшайн и др., 1990; Дылевский, 1994). "Породы смяты в разнопорядковые, в том числе в узкие складки с крутыми (до 75°–80°) углами наклона крыльев" (Дылевский, 1994). В Дарпирской зоне породы УЯВП перекрывают породы фундамента с незначительным несогласием, а структурно они образуют моноклинали с углами падения до 30°–40° (Гедько, 1988; Дылевский, 1994).

Контрастный характер вулканизма при недостаточной изученности вещественного состава пород, разный стиль деформаций, отсутствие данных по абсолютным возрастам привели к появлению различных вариантов интерпретации геодинамической природы УЯВП и вергентности позднеюрской зоны субдукции. Большинство авторов, констатируя общий надсубдукционный характер вулканизма, расходятся во мнениях относительно конкретных геодинамических условий формирования УЯВП. Некоторые исследователи рассматривают комплексы пояса как позднеюрские рифтогенные образования (Сурнин, 1990). Не исключается возможность формирования отдельных сегментов пояса в различных геодинамических обстановках (Дылевский, 1994).

Вергентность зоны субдукции по мнению одних авторов была направлена на восток под структуры Колымо-Омолонского микроконтинента (Парфенов, 1984; Оксман, 2000). Основа-

**Рис. 1.** (а) — Схема орогенных поясов по (Парфенов и др., 2003); (б) — геологическая схема Уяндино-Ясачненского вулканического пояса (УЯВП) по (Гедько, 1988). На (а): Орогенные пояса, кратоны и кратонные террейны: САК — Северо-Азиатский кратон, В — Верхоянский складчато-надвиговый пояс, ВК — Верхояно-Колымский пояс, КО — Колымо-омолонский супертеррейн, ЮА – Южно-Анюйский пояс, Ч — Чукотский пояс, К — Корякский пояс, ПА — Пенжинско-Анадырский пояс, ОК — Олюторско-Камчатский пояс, Ох — Охотский террейн, Ом — Омолонский террейн. Вулканические пояса: УЯВП — Уяндино-Ясачненский, ОЧВП — Охотско-Чукотский. На (б): *1, 2* — комплексы основания УЯВП: *1* — палеозойско-раннемезозойские карбонатно-терригенные комплексы; *2* — палеозойско-раннемезозойские терригенные терригенные комплексы; *4* — средне-позднеюрские терригенные отложения Иньяли-Дебинского синклинория; *5, 6* — позднеюрские терригенно-вулканогенные отложения уявп; *7* — позднеюрские туфотерригенные отложения (бастахская серия); *8* — меловые гранитоиды.

229



нием для этого, вероятно, является тот факт, что фундаментом для комплексов Илиньтасской зоны являются структуры Омулевского террейна. По мнению других исследователей, субдукция была направлена на юго-запад в сторону Сибири (Гедько, 1988; Зоненшайн и др., 1990; Трунилина и др., 2004). Это заключение было сделано для пород Илиньтасской зоны, используя методику, основанную на корреляционной связи содержаний калия с глубиной залегания сейсмофокальной зоны. Исследование проведено на 163 образцах базальтов, отобранных вкрест простирания зоны (Гедько, 1988). Предпочтение западному направлению субдукции также отдают авторы в работе (Akinin et al., 2020). С направлением субдукции связано решение вопроса о тектонической природе Илиньтасского и Иньяли-Дебинского синклинориев. В случае падения зоны субдукции на юго-запад в качестве тылового бассейна рассматриваются юрские флишевые отложения Инъяли-Дебинского прогиба, расположенного к западу от УЯВП, а в качестве преддугового бассейна волжские отложения Илинь-Тасского антиклинория, расположенного к востоку от УЯВП. В случае восточного падения зоны субдукции отложения Иньяли-Дебинского прогиба рассматриваются в качестве преддугового бассейна, а Илинь-Тасского в качестве тылового (Парфенов и др., 2003)

U-Pb датировки вулканитов УЯВП, полученные современными методами цирконометрии, весьма ограничены. В последнее время появились данные для южных сегментов пояса, значения которых составляют 152–153 млн лет (Prokopiev et al., 2007; Akinin et al., 2020).

В настоящей статье приводятся первые результаты изучения петрогеохимического и изотопного (Sr-Nd) состава вулканитов Дарпирской зоны, вскрывающихся в разрезе реки Индигирка, в центральной части УЯВП. Представлены новые данные по изотопным возрастам пород, полученные по цирконам методом U-Th-Pb (SIMS). Сделаны выводы о геодинамических аспектах формирования разреза.

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В районе среднего течения р. Индигирка (рис. 16) разрез Дарпирской зоны УЯВП включает в себя две толщи, возраст которых определен: нижняя толща – оксфорд–киммеридж, верхняя толща – киммеридж–титон (Объяснительная записка..., 1988) (рис. 2).

Нижняя толща залегает согласно на терригенных отложениях келловейского возраста Иньяли-Дебинского синклинория. В основании разреза залегают пачки вулканогенных пород основного-среднего состава. В целом в разрезе преобладают различные вулканиты кислого состава, которые чередуются с редкими прослоями терригенных пород. Максимальная мощность нижней толщи в районе — 900 м. Образования верхней толщи согласно перекрывают нижнюю. По набору пород обе толщи очень похожи. Для верхней толщи характерно переменное количество кислых туфов, риолитов и терригенных пород вдоль простирания (Объяснительная записка..., 1988). Преобладающим типом пород являются кислые туфы, при подчиненном количестве риолитов, дацитов, андезитов. Мощность толщи от 800 до 1500 м.

Нижняя толща была изучена в правом борту р. Индигирка на двух участках между ручьями Уструктах и Учча (рис. 3а). В районе устья руч. Уструктах преобладают андезибазальты, андезиты и дациты с прослоями терригенных пород. От устья р. Учча вниз по течению в правом борту р. Индигирка в высоких скальных обрывах протяженностью 3 км вскрываются кислые вулканиты нижней толщи, которые чередуются с серыми, светло-серыми тонкозернистыми туфами кислого состава. Присутствуют горизонты кластолав. Вулканиты представлены риолитами, которые часто образуют столбчатую отдельность. В центральной части обрывов наблюдается пачка переслаивающихся светлых туфопесчаников с темными туфоалевролитами мощностью около 40-50 м. Породы хорошо выделяются на фоне светлых вулканитов, подчеркивая структурные особенности разреза: моноклинальное падение на юг (аз. 200°) под углами 25°-30°.

Верхняя толща согласно перекрывает нижнюю толщу. Ее основание было изучено в обрывах левого борта р. Индигирка в районе устья руч. Ыарга-Юрях (рис. 3б). В обнажениях протяженностью 1.5 км вскрываются риолиты с редкими прослоями алевролитов (мощность пачек 60– 120 м). Выше по течению, в районе устья руч. Сары-Келлах (правый борт р. Индигирка) вулканиты образуют отдельные небольшие коренныевыходы завершающие разрез и представленные переслаиванием дацитов и риолитов (рис. 3б). Видимая мощность толщи около 800 м.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ содержаний породообразующих элементов в вулканитах осуществлялся в лаборатории химико-аналитических исследований Геологического института РАН рентгенофлуоресцентным методом с использованием последовательного спектрометра S4 Pioneer фирмы "Bruker" (Германия) и программного обеспечения "Spectra-Plus". Интервалы анализируемых содержаний в пересчете на оксиды (мас. %): кремния – 1.0–99.5, титана – 0.01–5.0, алюминия – 1.0–60.0, железа – 1.0–40.0, марганца – 0.01–1.0, кальция – 1.0–50.0, магния –

Система	Отдел	Apyc	Индекс	Литология	Мощность	Характеристика пород	Абсолютный возраст
рская	срхний	иджский Волжский	J <sub>3</sub> km <sub>2</sub> -v <sub>1</sub>		800-1500	Верхняя толща: риолиты, алевролиты, дациты, риолитовые туфы	150 ± 2 млн лет Обр. L-18-10 151 ± 1 млн лет Обр. L-18-11/4
К	B	Оксфордский Киммер	J <sub>3</sub> o-km <sub>1</sub>		006	Нижняя толща: андезибазальты, дациты, риолиты и их туфы, прослои песчаников, алевролитов	152 ± 2 млн лет Обр. G-17-2-1А 151 ± 2 млн лет Обр. L-18-7
	$\leq$	/ \	2 1		$ \land \\ \land $		✓

**Рис. 2.** Стратиграфическая колонка индигирского разреза УЯВП. Построена с использованием данных (Объяснительная записка..., 1988). Данные по абсолютным возрастам см. табл. 1. *1* – риолиты; *2* – риолитовые туфы; *3* – дациты; *4* – туфопесчаники, туфоалевролиты; *5* – андезибазальты.

0.1-40, натрия – 0.1-10.0, калия – 0.1-10.0, фосфора – 0.01-5.0. Для учета матричных эффектов в программе "Spectra-Plus" использован метод фундаментальных параметров. В качестве образцов сравнения использованы стандартные образцы (ГСО, ОСО, МСО) близкие по составу к анализируемым пробам (кислые, средние и основные породы). Для построения градуировочных графиков использовалось более 50 стандартных образцов различного состава. Техника подготовки проб к анализу и статистические показатели точности и правильности анализа соответствуют требованиям отраслевой методики HCAM № 439-PC МПР РФ.

Редкоэлементный анализ проб проводился в Аналитическом центре Института проблем техно-

логии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Для разложения образцов пород основного состава использовали открытые системы, а для образцов пород кислого состава – автоклавы МКП-05 НПВФ ("АНКОН-АТ-2", Россия). Контроль за полнотой растворения образцов и возможными потерями на стадии разложения проводили с использованием добавки стабильных высокообогащенных изотопов <sup>161</sup>Dv и <sup>62</sup>Ni к каждому анализируемому образцу. Содержание микроэлементов в полученных растворах определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ІСАР-61, Thermo Jarrell Ash, США) масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (X-7, Thermo Ele*mental*, США). Относительное стандартное отклонение для всех определяемых элементов не



Рис. 3. Геологические схематические карты районов развития отложений УЯВП в долине р. Индигирка (Объяснительная записка..., 1988): (a) – нижней толщи (o-km<sub>1</sub>) (междуречье pp. Уструктах и Учча). (б) – нижней части верхней толщи (km<sub>2</sub>-v<sub>1</sub>) (устье руч. Ыарга-Юрях), (в) – верхней части верхней толщи (устье руч. Сары-Кыллах). На (а): 1 – четвертичные отложения; 2, 3 – верхнеюрские отложения зоны Уяндино-Ясачненского вулканического пояса: 2 – оксфордский и кимериджский ярусы – кислые туфы, покровы риолитов, дацитов, андезитов, прослои вулканомиктовых терригенных пород; 3 – келловейский ярус – алевролиты, аргиллиты, известковистые песчаники, редкие линзы конгломератов: 4 – верхнесилурийские отложения – мраморизованные и окварцованные известняки с релкими прослоями известково-глинистых сланцев и глинистых известняков; 5 -карбонатно-слюдистые, серицит-хлоритовые, полевошпатово-слюдистые сланцы, редкие прослои мраморизованных известняков и кварцитов позднепротерозойского(?) возраста; 6 – позднемеловые субщелочные лейкократовые габбро; 7 – позднеюрские граниты, лейкограниты; 8 – позднеюрские субвулканические тела андезитового состава, 9 – ранненепротерозойские (?) метаморфические комплексы. На (б): 1 – четвертичные отложения, 2 – верхнеюрские отложения Уяндино-Ясачненского вулканического пояса  $(km_2-v_1), 3-5$  – терригенно-карбонатные отложения девона: 3 – верхнего, 4 – среднего, 5 – нижнего; 6 – карбонатные отложения силура, 7 – кристаллические сланны верхнего протерозоя (?). На (в): 1 – четвертичные отложения, 2 - верхнеюрские отложения Уяндино-Ясачненского вулканического пояса (km<sub>2</sub>-v<sub>1</sub>), 3 - среднеюрские (батские) терригенные отложения, 4 - среднеюрские байосские терригенные отложения, <math>5, 6 -терригенно- карбонатные отложения девона: 5 – верхнего, 6 – среднего, 7 – карбонатные отложения силура, 8 – кристаллические сланцы верхнего протерозоя (?), 9 – раннемеловые гранодиориты, 10 – позднеюрские интрузивные и субвулканические образования кислого состава. 11 – раннемелове гранитоидные массивы.



Рис. 3. Окончание.

превышает 0.2 при измерении содержания этих элементов до пятикратного предела обнаружения и не превышает 0.1 при измерении содержания, превышающего пятикратный предел обнаружения. Для проверки правильности анализа образцов использовали стандартные образцы: Габбро Эссекситовое СГД-1А (ГСО 521-84П); Габбро Эссекситовое СГД-2А (ГСО 8670-2005); альбитизированный гранит СГ-1а (ГСО520-84П); щелочной агпаитовый гранит СГ-3 (ГСО3333-85).

Изотопный состав Sr и Nd был определен в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. С.-Петербург) на термоионизационном масс-спектрометре TRITON (Thermo). Средняя точность анализов составляла 0.002% (2  $\sigma$ ) для изотопного отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr и 0.005% (2  $\sigma$ ) для отношения <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd. Расчет концентраций методом изотопного разбавления и отношений <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr и <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd производился в программе Excel2003. Ошибка измерения концентраций – 1%.

U-Pb SIMS датирование цирконов осуществлялось на вторично-ионном микрозонде SHRIMP-II в Центре изотопных исследований (ЦИИ) ВСЕГЕИ. Измерения изотопных отношений U и Pb прово-



**Рис. 4.** Диаграммы с конкордиями для образцов вулканитов Индигирского разреза УЯВП. Нижняя толща: (а) – дацит, (б) – риолит; верхняя толща: (в) – риолит, (г) – дацит.

дились по традиционной методике, принятой в ЦИИ (Whilliams, 1998). Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программы SQUID (Ludwig, 2000), а построение графиков с конкордией — с использованием программы ISOPLOT (Ludwig, 2003).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ U-Th-Pb (SIMS) ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ

Для геохронологических U-Pb изотопных исследований были отобраны образцы из всех разновидностей кислых вулканитов Индигирского разреза. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 4.

Нижняя толща. Образец дацита (L18-17) был отобран в борту руч. Уструктах (рис. 3а). Проанализировано 11 зерен циркона. Зерна идиоморфные, призматические размером от 100 до 300 мкм, прозрачные с отчетливой концентрической зональностью. Отношения Th/U составляют 0.431.19, что свидетельствует о магматической природе циркона. Конкордантный возраст по результатам одиннадцати измерений составил 151 ± 2 млн лет (табл. 1, рис. 46).

Образец риолита G17-2-1а был отобран выше по разрезу в обрывах р. Индигирка из пачек риолитов вблизи руч. Учча. Из образца было проанализировано 12 зерен циркона. Отношения  $^{232}$ Th/ $^{238}$ U составляют 0.41–0.52. Зерна цирконов прозрачные, чистые, не трещиноватые. Форма зерен преимущественно удлиненная призматическая, реже таблитчатая. Характерна концентрическая зональность, параллельная граням зерен. Диапазон полученных значений возраста составил от 147.4 до 154.8 млн лет. Конкордантный возраст по 11 измерениям составил 152 ± 2 млн лет (табл. 1, рис. 46).

Верхняя толща. Образец риолита L18-11-4 был отобран из пачки кислых пород в скальном обнажении левого борта р. Индигирка вблизи устья руч. Ыарга-Юрях. Проанализировано 12 зерен цир-



Рис. 4. Окончание.

кона. Зерна прозрачные, размером 100–150 мкм, идиоморфные удлиненно – и короткопризматические. Отношения  $^{232}$ Th/ $^{238}$ U составляют 0.41–0.81, что свидетельствует о магматическом генезисе. По результатам 12 измерений конкордантный возраст составил 151 ± 1 млн лет.

Образец дацита L18-10 отобран из верхней части верхней толщи индигирского разреза (правый борт Индигирки) из обнажений вулканитов кислого состава в районе устья руч. Сары-Келлах. Из образца выделено десять зерен цирконов. Размер зерен 100 мкм, цирконы прозрачные короткопризматические с отчетливой концентрической зональностью. Отношения  $^{232}$ Th/ $^{238}$ U составляют 0.32–0.62, что свидетельствует о магматическом генезисе цирконов. Конкордантный возраст по 10 измерениям составил 150 ± 2 млн лет.

Погрешности единичных анализов приводятся на уровне 1 σ; погрешности вычисленных конкордантных возрастов приводятся на уровне 2σ. Коэф. корр. – коэффициент коррекции.

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

# ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ СОСТАВ

235

Андезибазальты. Массивные породы зеленовато-сероватого цвета. Структура породы преимущественно афировая, реже с незначительным количеством вкрапленников клинопироксна и плагиоклаза (3–5%) полностью замещенных хлоритом. Основная масса девитрифицирована, представлена мелкими массами плагиоклаза, биотита и разложенного стекла. Структура основной массы пилотакситовая и микролитовая.

**Риолиты** верхов нижней толщи и основания верхней толщи очень похожи. Для пород характерны массивные пятнистые, реже полосчатые текстуры. Структуры порфировые, сериальнопорфировые. Количество вкрапленников 30–40%. Они представлены кварцем, кислым плагиоклазом и калиевым полевым шпатом, которые часто образуют зерна различных генераций и размеров. Кварц (15–20%) представлен крупными изометричными зернами (2–5 мм) и более мелкими зернами (0.3–0.5 мм) угловатые, неправильной формы. Плагиоклаз (10–20%) представлен идио-

Таблица 1. Резул	іьтаты U	-Pb SHR	<b>ЛМР</b> дат.	ировани	нохфип в	юв из ву	лканито	в Индиги	прского	разреза У	ЦВП					
	8	- (m	- /	232	r/ <del>.</del>		(1	(1)		(1)		(1)		(1)		Vood
Точка	<sup>206</sup> Pb <sub>c</sub>	D	Th	<sup>238</sup> U	<sup>206</sup> Pb*	$\frac{206}{238}$ U	Age	$\frac{^{238}U}{^{206}Pb^{*}}$	₩	$\frac{207}{206} \text{Pb*}$	±%	$\frac{^{207} Pb^{*}}{^{235} U}$	+%	$\frac{^{206}\mathrm{Pb}^{\ast}}{^{238}\mathrm{U}}$	% +	Kopp.
G17-2-1A-1.1	0.00	153	64	0.43	3.11	151	土2.6	42.2	1.7	0.0498	4.4	0.1626	4.8	0.02369	1.7	0.364
G17-2-1A-2.1	0.31	218	102	0.49	4.48	152.1	土2.1	41.89	1.4	0.0495	4.9	0.163	5.1	0.02387	1.4	0.276
G17-2-1A-3.1	0.33	207	104	0.52	4.16	148.5	±2.1	42.92	1.4	0.0476	5.3	0.1529	5.5	0.0233	1.4	0.262
G17-2-1A-4.1	0.33	194	66	0.52	4.13	157	土2.3	40.57	1.5	0.048	5.3	0.163	5.5	0.02465	1.5	0.264
G17-2-1A-5.1	0.66	98	33	0.35	2.03	153.4	土2.8	41.53	1.9	0.0472	8.9	0.157	9.1	0.02408	1.9	0.205
G17-2-1A-6.1	0.36	155	63	0.42	3.23	153.6	±2.4	41.46	1.6	0.0512	5.7	0.17	5.9	0.02412	1.6	0.268
G17-2-1A-7.1	0.61	155	67	0.45	3.08	146.9	土2.7	43.39	1.9	0.0479	8.6	0.152	8.8	0.02305	1.9	0.214
G17-2-1A-8.1	00.00	180	81	0.46	3.72	153.8	土2.5	41.43	1.7	0.0503	4.2	0.1674	4.5	0.02414	1.7	0.364
G17-2-1A-9.1	0.67	162	71	0.45	3.39	154	土2.7	41.36	1.7	0.0504	7.8	0.168	8	0.02418	1.7	0.219
G17-2-1A-10.1	0.43	254	135	0.55	5.33	154.8	土2.3	41.14	1.5	0.0485	5.9	0.1626	6.1	0.02431	1.5	0.243
G17-2-1A-11.1	0.53	171	77	0.47	3.41	147.4	土3.7	43.2	2.6	0.0483	7.5	0.154	7.9	0.02313	2.6	0.322
G17-2-1A-11.1re	0.48	141	56	0.41	2.9	151.8	土2.5	41.98	1.6	0.0508	6.6	0.167	6.8	0.02382	1.6	0.241
L18-17-7.1	00.00	608	252	0.43	12.2	148.2	土2.5	43.01	1.7	0.0489	2.1	0.1567	2.7	0.02325	1.7	0.634
L18-17-9.1	0.67	216	105	0.50	4.36	148.6	±2.7	42.87	1.9	0.0499	6.5	0.161	6.7	0.02332	1.9	0.277
L18-17-11.1	00.00	318	140	0.46	6.42	149.5	土2.6	42.61	1.8	0.0489	2.9	0.1581	3.4	0.02347	1.8	0.522
L18-17-8.1	0.08	749	570	0.79	15.2	150.9	土2.5	42.23	1.6	0.04902	2	0.16	2.6	0.02368	1.6	0.634
L18-17-10.1	0.27	218	120	0.57	4.47	151.3	土2.8	42.12	1.8	0.0474	4.5	0.1552	4.9	0.02374	1.8	0.376
L18-17-6.1	00.00	100	50	0.51	2.05	151.6	±3.2	42.02	2.1	0.0544	6.9	0.179	7.2	0.0238	2.1	0.293
L18-17-4.1	0.15	326	180	0.57	6.7	152.1	土2.6	41.88	1.8	0.0489	3.8	0.1609	4.2	0.02388	1.8	0.416
L18-17-13.1	00.00	157	81	0.53	3.21	152.2	±3.1	41.86	2	0.0477	4	0.1571	4.5	0.02389	2	0.452
L18-17-3.1	00.00	246	120	0.50	5.07	152.8	土2.7	41.69	1.8	0.0494	3.6	0.1632	4	0.02399	1.8	0.447
L18-17-2.1	00.00	132	71	0.56	2.73	153.5	$\pm 3$	41.5	2	0.0513	4.3	0.1705	4.7	0.0241	2	0.422
L18-17-1.1	0.32	263	155	0.61	5.52	155	±2.9	41.08	1.9	0.0489	4.5	0.164	4.8	0.02434	1.9	0.387
L18-17-12.1	00.00	693	801	1.19	24.5	259.7	$\pm 4.1$	24.33	1.6	0.05035	1.8	0.2853	2.4	0.04111	1.6	0.664
L18-17-5.1	0.11	272	133	0.50	37	946	土14	6.33	1.6	0.06996	1.2	1.524	2	0.158	1.6	0.816

236

ГАНЕЛИН и др.

Окончание	
Ι.	
Таблица	

ГЕОХИМИЯ	том 68	Nº 3
LOMININ	10101 00	112 5

0.02373   1.6     0.02328   1.5     0.02337   1.4     0.02337   1.4     0.023357   1.4     0.02339   1.4     0.02339   1.4
59     4.5     0.02328       49     6.8     0.02337       57     5.6     0.02357       57     5.6     0.02357       707     5     0.02339       54     7.4     0.02339
4.2 0.139   6.7 0.149   5.5 0.157   4.8 0.1707   7.2 0.154
1.4     0.0464       1.4     0.0483     1.4       1.4     0.0529     4       1.6     0.0467     4
42.42 1.4 42.76 1.4 41.74 1.6
149 ±2 152.6 +2.4
3.08 152
2
130 76
0.24
1-4-7.1

# ГЕОХИМИЯ, ВОЗРАСТ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ

237



**Рис.** 5. Классификационные диаграммы SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (Middlemost, 1994) (a) и SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O (Le Matre et al., 1989) (б). 1-3 – нижняя толща: 1, 2 – нижняя часть: 1 – андезибазальты, 2 – дациты; 3 – риолиты, риолитовые туфы верхней части; 4, 5 – верхняя толща: 4 – риолиты нижней части, 5 – дациты и риолиты верхней части.

морфными зернами от 2–3 до 0.5 мм. Структуры основной массы преимущественно девитрифицированные микролитовые и фельзитовые, редко микрогранитовые. Характерной особенностью риолитов является наличие в образцах из некоторых пачек разреза реликтов свежего бурого стекла, образующего выделения различных размеров (до 0.5 см) и формы. Такие участки характеризуются витрофировой (гиалиновой) структурой.

Дациты нижней толщи отличаются от риолитов отсутствием вкрапленников кварца и наличием вкрапленников более основного плагиоклаза. Дациты верхней пачки отличаются наличием мусковита и широким развитием гломеропорфировых сериальнопорфировых структур, выраженных крупными скоплениями зерен плагиоклаза. Основная масса — девитрифицированная фельзитовая, микролитовая.

#### ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вещественные характеристики приводятся по данным табл. 2, пересчитанным на 100%.

#### Нижняя толща

Андезибазальты характеризуются низкими содержаниями калия ( $K_2O = 0.14-0.58$  мас. %) при вариациях кремнезема в диапазоне (SiO<sub>2</sub> = 53.59– 54.72 мас. %). На классификационной диаграмме SiO<sub>2</sub>--K<sub>2</sub>O (рис. 56) фигуративные точки их составов располагаются в области низкокалиевых андезибазальтов. На диаграмме SiO<sub>2</sub>--(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) (рис. 5а) составы пород также располагаются в области базальтовых андезитов. На диаграмме AFM (рис. 6) точки составов андезитов располагаются в поле известково-щелочных пород.

Koutto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ненты	L18-20/1	L18-20/2	L18-20/4	L18-12	L18-13/1	L18-13/2	L18-13/3	L18-18	L18-19
SiO <sub>2</sub>	51.46	52.93	51.91	64.91	68.54	69.00	70.66	63.79	68.86
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.86	0.85	0.51	0.32	0.50	0.48	0.48	0.55
$Al_2O_2$	14.28	14.61	14.46	16.08	14.39	14.81	13.98	14.27	12.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.94	4.92	7.55	2.77	2.99	1.47	1.66	1.99	3.21
FeO	7 32	7 54	6 51	3.05	2.49	3.09	2 42	5 38	3 22
MnO	0.32	0.30	0.16	0.25	0.19	0.10	0.09	0.13	0.27
MgO	6.65	5.61	5.58	1.58	1.25	1.20	0.98	2.15	2.40
CaO	4.78	6.35	5.32	2.41	2.63	1.76	1.75	2.33	2.70
K <sub>2</sub> O	0.13	0.56	0.51	0.56	1.57	0.46	1.20	1.20	0.18
Na <sub>2</sub> O	4.17	2.95	3.65	5.72	3.39	5.81	5.24	4.06	3.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.09	0.09	0.14	0.10	0.13	0.13	0.12	0.15
1 205	3.07	23	2 53	1 50	1.75	1.25	1.04	3 30	1.83
Сумма	99.09	99.03	99.12	99.56	99.60	99.57	99.62	99.28	99.48
Cr	71	10.1	67				17.1	7.6	-
Ni	3.9	10.1	3.7	_	_	_	3 3	2.0	_
V	340	329	328	_	_	_	11.7	26.0	_
Co	37.4	24.9	34.4	_	_	_	3 5	7.6	_
Cu	8.6	5.05	22.5	_	_	_	8.6	6.5	_
Sc	30.8	34.1	35.9	_	_	_	16.7	18.4	_
Zn	123	109	100	_	_	_	60.9	172	_
Cs	0.016	1.22	0.23	_	_	_	0.052	0.26	_
Rb	0	25	10	_	_	_	18	30	_
Ba	36	249	500	_	_	_	492	424	_
Th	1.89	2.13	1.89	_	_	_	4.91	4.74	_
U	0.54	0.42	0.53	_	_	_	1.27	1.17	_
Pb	6.6	6.3	3.4	_	_	_	4.1	3.7	_
Nb	4	4	4	_	_	_	9	8	_
Та	0.27	0.24	0.26	—	_	_	0.53	0.49	_
Sr	207	277	262	_	-	-	167	117	-
Zr	75	55	73	_	-	-	182	175	-
Hf	2.2	1.4	2.1	_	_	_	4.9	4.7	—
Ti	5442	5330	5280	—	—	—	2947	2979	—
Y	18	16	17	_	—	—	36	36	-
La	9.10	9.51	9.32	_	—	—	22.37	24.32	—
Ce	20.35	20.6	20.33	—	—	—	49.19	49.06	—
Pr	2.37	2.38	2.33	—	—	—	5.24	5.45	—
Nd	10.38	10.47	10.34	—	—	—	21.70	22.69	—
Sm	2.55	2.51	2.45	_	—	—	4.95	5.01	_
Eu	0.77	0.76	0.78	_	_	—	1.22	1.26	_
Gđ	2.9	2.63	2.8	—	-	_	5.2	5.4	_
	0.48	0.44	0.45	—	_	_	0.83	0.86	—
Dy	3.18	2./1	3.14	—	_	_	5.70	5.64	—
П0 Ба	0.65	0.60	0.63	—	_	_	1.2	1.1	—
Eľ Tm	2.0	1./3	1.9	—	_	_	3./ 0.52	3.5	—
1111 Vh	0.28	0.25	0.27	_	_	_	0.33	0.49	_
Iu	0.20	0.26	0.20	_	_	_	0.57	0.51	_
Lu	0.50	0.20	0.27	_	_	· -	0.57	0.51	_

Таблица 2. Содержание петрогенных (мас. %) и рассеянных (г/т) элементов в вулканогенных породах нижней и верхней толщи индигирского разреза УЯВП

Таблица 2. Продолжение

Компо-	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ненты	G17 2/1	G17 2-1A	G17 2/2	G17 4/1	G17 5	G17 5-1	G17 5/2	G17 5/3	G17 5/4
SiO <sub>2</sub>	72.81	72.77	77.44	73.46	77.01	76.38	74.35	75.13	75.37
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.23	0.17	0.24	0.16	0.13	0.14	0.13	0.16
$Al_2O_3$	11.37	11.67	10.36	12.78	11.56	11.35	11.50	12.25	11.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.55	1.71	2.32	1.90	2.40	1.47	1.47	1.50	1.21
FeO	2.82	2.34	2.51	2.08	0.38	1.69	1.87	1.61	1.70
MnO	0.14	0.16	0.09	0.11	0.06	0.05	0.07	0.05	0.05
MgO	0.36	0.41	0.61	0.43	0.82	1.16	1.27	1.42	0.58
CaO	2.16	2.24	0.27	0.68	0.18	0.59	0.95	0.53	0.82
K <sub>2</sub> O	2.51	3.13	1.31	3.56	1.88	3.49	4.72	3.50	4.12
Na <sub>2</sub> O	3.85	2.38	2.93	3.07	3.23	0.85	1.19	0.93	2.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
1 20 5	1.82	2.66	1.67	1 41	2.26	2.64	2.25	0.02 2.74	1.56
Сумма	99.69	99 74	99.72	99.76	99.95	99.82	99 79	99.82	99.82
Cr	40.4	10.1		21.8	59		25.3		39.0
Ni	8.6	2.5	_	74	2.2	_	5.6	_	54
V	1.9	4.0	_	7.7	9.3	_	1.8	_	5.8
Co	1.2	0.37	_	1.2	0.43	_	0.73	_	0.83
Cu	13.1	8.5	_	14.1	8.8	_	13.1	_	12.3
Sc	8.6	5.8	_	9.1	6.1	_	4.5	_	4.9
Zn	71.6	67.2	_	33.9	102	_	52.4	_	54.5
Cs	0.48	6.0	_	1.2	0.46	_	1.5	_	1.3
Rb	53	26	_	91	84	_	78	_	82
Ba	586	272	_	823	343	_	1359	_	979
Th	8.56	9.04	_	9.34	10.40	_	11.45	_	11.24
U	2.42	2.37	_	2.65	3.13	_	2.84	_	3.07
Pb	3.9	1.4	_	5.0	15.1	_	3.2	_	6.2
Nb	12	11	_	12	13	_	15	_	15
Та	0.75	0.73	_	0.80	0.86	_	0.96	_	0.98
Sr	70	26	_	83	39	-	44	_	56
Zr	243	221	_	264	249	_	272	—	274
Hf	7.5	7.0	—	8.2	8.0	_	9.8	—	9.5
Ti	1580	1030	—	1478	982	—	876	—	994
Y	60	65	—	59	59	—	74	—	84
La	29.30	30.30	_	28.28	36.17	—	40.37	—	39.32
Ce	61.75	60.06	_	60.83	75.58	-	85.73	—	83.93
Pr	7.50	7.46	_	7.31	9.00	_	10.34	_	10.25
Nd	31.60	31.13	_	30.43	36.67	—	42.70	_	43.10
Sm	7.62	7.37	_	7.34	8.33	_	10.34	_	10.58
Eu	1.51	1.31	_	1.42	1.01	-	1.35	_	1.42
Ga	8.3	9.0	_	8.2	8.5	_	11.2	_	11.6
	1.4	1.5	_	1.3	1.3	_	1.8	_	2.0
Dy Ца	9.22	10.29	—	9.04	9.08	_	11.92	—	13.06
П0 Ба	2.0	2.1	—	2.0	2.0	_	2.5	—	2.8
EI Tm	0.1	0.4	—	0.4	0.3	_	1.9	—	8.5 1.2
1111 Vh	0.90 6 17	0.91	_	0.93	6 20	_	1.2 7 71	_	1.2 0.14
Lu	0.17	0.08	_	0.33	0.39	_	1.20	_	1.24

Таблица 2. Продолжение

Компо-	19	20	21	22	23	24	25	26	27
ненты	G17 5/6	G17 5/7	G17 6/1	G17 7/6	G17 12	G17 12/2	G17 12/3	G17 12/4	G17 12/5
SiO <sub>2</sub>	76.06	76.86	82.45	75.64	78.52	79.51	76.51	76.22	76.27
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.17	0.14	0.23	0.08	0.13	0.15	0.15	0.13
$Al_2O_3$	11.44	12.21	7.71	9.01	5.76	10.34	11.69	11.98	12.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16	1.67	1.62	1.57	0.87	0.79	2.74	2.07	1.29
FeO	1.99	0.85	1.00	1.34	0.50	0.49	0.31	0.75	0.93
MnO	0.03	0.05	0.05	0.14	0.05	0.03	0.09	0.26	0.15
MgO	0.92	0.89	0.71	0.57	0.32	0.32	0.27	0.39	0.42
CaO	0.62	0.17	0.31	3.81	6.20	0.82	0.11	0.45	0.35
K <sub>2</sub> O	3.98	1.88	3.81	2.14	0.91	5.27	4.04	4.05	5.43
Na <sub>2</sub> O	1.68	3.46	0.20	1.80	1.47	0.25	2.59	2.15	1.28
$P_2O_5$	0.02	0.03	0.07	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
ппп	1.75	1.65	1.82	3.53	5.24	1.97	1.43	1.43	1.28
Сумма	99.79	99.90	99.89	99.85	99.94	99.94	99.96	99.92	99.90
Cr	24.3	10.0	22.4	26.4	33.5	18.9	12.9	14.0	7.2
Ni	5.2	2.1	4.0	7.0	7.9	4.9	4.3	4.4	2.5
V	6.9	8.4	26.5	25.9	10.0	7.6	7.5	7.9	7.7
Co	0.62	0.41	0.79	2.1	0.85	0.49	0.61	0.65	0.44
Cu	11.3	16.2	25.8	12.4	15.4	9.7	8.3	6.8	16.0
Sc	4.5	7.0	5.0	6.7	2.7	3.6	5.0	4.5	3.9
Zn	55.3	111	61.7	88.4	15.8	25.1	89.7	74.9	61.6
Cs	1.5	0.62	2.0	0.71	1.3	1.5	0.83	0.87	0.43
Rb	71	96	98	45	30	113	92	93	115
Ba	947	305	351	695	179	895	879	777	846
Th	10.82	12.11	7.11	7.33	5.05	8.39	11.01	9.77	9.57
U	2.86	3.74	2.18	2.37	2.11	2.34	3.22	2.89	2.81
Pb	3.7	19.8	40.1	29.6	2.4	11.3	15.6	6.5	15.6
Nb	14	15	9	10	7	11	15	13	12
Ta	0.93	0.98	0.58	0.58	0.45	0.73	0.93	1.22	0.79
Sr	46	61 200	41	91	720	80	38	47	36
Zr	263	299	1//	166	190	208	263	240	226
HI T:	9.0	9.5	5.6 9.41	5.1 1422	5.1 52(	/.0 701	9.0	8.2	/.8
II V	60 60	1051 64	041 45	1422 57	320 46	781 54	940 66	928 62	602 61
I J J	30 10	38 15		24.00	13 52	27 52	38 /1	37.81	35.08
La Ce	83 37	58.15 78.75	20.03	24.00 52.01	34 99	59.23	30.41 81 49	79.47	55.98 74.69
Pr	10.19	9.47	5 20	6.03	3.68	7 17	9.85	9 71	9.00
Nd	42 51	39.09	21.56	25.21	15 47	30.27	40.80	41 19	37.43
Sm	10.07	9.03	5 42	6 20	3 91	7 38	9 70	9 58	9.12
Eu	1.28	1.10	0.81	0.92	0.71	1.02	1.30	1.42	0.99
Gd	10.8	9.4	6.8	7.4	4.9	8.1	10.5	10.4	9.8
Tb	1.7	1.5	1.1	1.3	0.94	1.3	1.7	1.6	1.6
Dv	11.47	10.28	7.00	8.72	6.81	8.81	11.03	10.29	9.82
Ho	2.4	2.3	1.4	1.8	1.5	1.9	2.3	2.1	2.0
Er	7.5	7.3	4.4	5.5	5.0	5.7	7.2	6.4	6.4
Tm	1.1	1.1	0.64	0.79	0.76	0.86	1.1	0.94	0.93
Yb	7.71	7.53	4.46	5.11	5.30	5.92	7.37	6.31	6.37
Lu	1.14	1.14	0.70	0.75	0.79	0.87	1.10	0.98	0.96

Таблица 2. Продолжение

Компо-	28	29	30	31	32	33	34	35	36
ненты	G17 12/6	G17 12/7	G17 12/8	G17 14-3	G17 14-4	G17 25-1	L18-11	L18-11/1	L18-11/2
SiO <sub>2</sub>	78.75	77.72	77.90	78.93	78.08	70.64	71.99	70.48	70.09
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.14	0.14	0.14	0.13	0.57	0.25	0.25	0.25
$Al_2O_3$	10.59	11.29	11.23	9.74	10.39	11.59	15.32	12.36	12.06
$Fe_2O_3$	1.12	2.12	1.82	1.68	0.92	2.38	4.22	3.90	2.87
FeO	1.40	0.24	0.60	0.55	1.41	2.35	0.71	1.16	0.89
MnO	0.19	0.28	0.06	0.03	0.05	0.11	0.14	0.20	0.20
MgO	0.49	0.10	0.25	0.58	0.34	0.97	0.29	0.25	0.19
CaO	0.34	0.15	0.11	0.54	1.16	2.36	0.28	2.57	3.82
K <sub>2</sub> O	1.66	4.30	4.32	4.17	2.83	2.50	2.15	1.95	2.04
Na <sub>2</sub> O	4.16	2.68	2.13	2.09	2.96	2.23	0.05	2.34	2.92
$P_2O_5$	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.14	0.04	0.04	0.04
ппп	0.95	0.93	1.37	1.46	1.56	3.9	4.37	4.28	4.45
Сумма	99.84	99.97	99.94	99.94	99.84	99.74	99.81	99.77	99.82
Cr	18.7	10.2	12.8	_	_	27.2	_	17.0	_
Ni	4.1	3.3	2.9	_	_	10.7	_	3.6	_
V	10.4	8.1	9.6	_	_	62.4	_	8.6	_
Co	0.66	0.49	0.48	_	_	4.2	_	1.3	_
Cu	11.9	6.0	7.6	_	_	18.4	_	12.6	_
Sc	4.9	4.0	4.3	_	—	12.8	_	12.7	—
Zn	29.8	59.4	55.2	_	_	71.3	_	127	_
Cs	0.34	0.47	1.0	-	-	2.4	_	0.85	_
Rb	32	79	94	_	—	74	_	63	_
Ba	525	942	868	_	_	474	_	160	_
Th	9.81	9.16	8.65	—	—	7.88	—	6.05	—
U	2.90	2.77	2.60	—	—	2.43	—	1.84	—
Pb	5.1	4.1	14.5	—	—	18.0	—	9.8	_
Nb	13	13	12	—	—	11	—	10	_
Та	0.82	0.81	0.72	—	—	0.65	_	0.61	_
Sr	50	48	33	—	—	94	—	113	_
Zr	228	228	214	—	—	196	—	190	—
Hf	7.5	7.9	7.2	-	-	5.9	_	5.5	_
Ti V	959	830	839	_	_	3545	_	1598	_
Y	50 22.10	62 21.07	5/ 24.60	_	_	42	—	52 24.95	_
La	33.19	21.07	24.60	_	_	26.28	_	24.85	_
Ce Dr	09.44	4/.0/	55.75	_	_	30.83	_	30.04	_
PI Nd	0.22 24 19	2.28	0.42	_	_	0.04	_	0.07	_
INU	94.10 9.14	5 55	672	_	_	6.24	_	6.60	_
SIII Fu	0.14	0.82	0.72	_	_	0.54	_	1.69	_
Gđ	8.7	6.6	7.8	_	_	6.7		7.6	_
Th	1.3	1.2	1.0	_	_	1.1		1.0	_
Dv	8.36	9.02	9.34			6 79	_	8.37	_
Ho	17	2.02	2.0	_	_	14	_	17	_
Er	5.2	6.5	6.2	_	_	43	_	5.4	_
Tm	0.80	0.96	0.89	_	_	0.64	_	0.76	_
Yh	5.64	6 46	5 98	_	_	4 29	_	5 4 5	_
Lu	0.88	0.99	0.92	_	_	0.62	—	0.81	—

Таблица 2. Окончание

Компо-	37	38	39	40	41	42	43
ненты	L18-11/4	L18-2	L18-2/1	L18-2/2	L18-4	L18-8	L18-10
SiO <sub>2</sub>	71.42	62.92	62.92	62.04	67.78	72.38	61.76
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.70	0.65	0.67	0.45	0.13	0.67
	13.48	15.29	14.87	15.09	15.10	13.65	15.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.73	2.06	2.36	2.38	1 30	1 96	1.86
FeO	1.00	4.55	4.30	5.08	2.04	0.53	4.04
MnO	0.12	4. <i>33</i>	4.30 0.15	0.18	0.08	0.55	0.13
ΜσΟ	0.12	2 25	2 35	2 72	0.08	0.10	3 19
CaO	2.01	4 17	3.66	4 40	2.81	1 31	4 16
K <sub>2</sub> O	2.20	2.66	2.61	2.37	3.51	4.18	1.28
Na <sub>2</sub> O	2.95	3 11	3 33	3.03	2 99	3 29	2.86
P.O.	0.03	0.14	0.13	0.13	0.11	0.02	0.12
1 205	2.41	1.24	1.05	1.12	2.64	1.07	4.22
Current	00 76	1.24	1.95	00.21	2.04	1.97	4.23
Cr	99.70 11.1	53.4	74.6	<u> </u>	99.30 24 4	12.0	57.6
Ni	1.1	11 7	14.5	_	11.3	7.0	10.8
V	7.8	98.4	91.6	_	42.6	10.0	103
Co	0.85	13.7	13.6	_	6.3	1.7	13.8
Cu	9.0	19.9	26.1	_	16.7	15.0	21.3
Sc	10.6	25.3	19.7	_	12.0	14.6	22.9
Zn	107	95.5	90.1	_	86.3	87.3	95.9
Cs	0.82	3.7	2.7	_	4.4	6.6	1.7
Rb	69	98	93	_	120	131	36
Ba	514	1079	1149	_	1245	1893	580
Th	7.68	8.42	8.14	—	11.07	11.90	7.90
U	2.41	2.25	2.60	_	3.16	3.06	2.55
Pb	12.6	17.4	16.0	—	22.4	24.5	17.0
Nb	12	10	10	_	11	11	10
Та	0.73	0.70	0.69	—	0.75	0.74	0.66
Sr	94	205	205	—	127	106	155
Zr	219	182	188	—	81	164	178
Hf	6.4	5.0	5.2	—	2.7	5.5	4.9
Ti	1476	4251	3980	—	2810	816	4235
Y	61	32	32	—	29	50	26
La	31.49	27.78	28.03	—	36.39	35.28	25.79
Ce	67.77	59.28	59.96	_	/6.00	/4.45	55.79
Pr	7.44	6.31	6.38	—	8.13	8.00	5.89
Nd Sm	31.00	25.41	25.87	_	32.16	32.41	23.98
Sm	/.00	5.50	5.51	—	7.00	7.01	5.10
Eu	1.84	1.00	0.98	_	6.4	1.02	0.96
Th	0.7 1 A	5.4 0.8	0.4 0.86	_	0.4	7.0 13	4.9
Dv	9.68	5 50	5.45		5.32	8.22	4 80
Ho	2.0	11	11	_	1.0	17	0.93
Er	6.2	33	3.4	_	2.8	5.2	2.9
Tm	0.86	0.5	0.48	_	0.37	0.74	0.39
Yb	6.02	3.32	3.26	_	2.50	5.10	2.71
Lu	0.90	0.47	0.49	_	0.37	0.74	0.39

Примечания. 1–33 – нижняя толща: 1–3 – андезибазальты; 4–9 – дациты; 10–33 – риолиты, риолитовые туфы. 34–43 – верхняя толща: 34–37 – риолиты; 38–43 – дациты.



**Рис. 6.** Диаграмма AFM ((Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-FeO\*-MgO), где FeO\* = FeO + 0.9Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Интерпретация...2001) для образцов вулканитов Индигирского разреза УЯВП. Условные обозначения см. рис. 5.

Для пород характерны низкие содержания титана (TiO<sub>2</sub> = 0.88-0.91 мас. %), кальция (CaO = = 4.98 - 6.56 mac. %), низкие и умеренные магния (MgO = 5.78 - 6.92 мас. %), умеренные глинозема (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% = 14.87–15.10 мас. %) (табл. 2, рис. 7).

Особенности распределения редкоземельных элементов отображены на рис. 8а, 8г. Для пород характерно низкое суммарное содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) (La + Sm + Yb = = 13.6–13.8 г/т) и фракционированные спектры с преобладанием легких РЗЭ (ЛРЗЭ) над средними (СРЗЭ) и тяжелыми (ТРЗЭ) (La/Sm = 2.3-2.5; La/Yb = 3.3-3.9) (рис. 8а). Присутствует незначительная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu\* =  $= 0.87 - 0.92)^{1}$ .

Распределение примесных элементов отображено на спайдерграмме (рис. 8г). Для пород характерно обогащение крупноионными литофильными элементами (КИЛЭ), отрицательная аномалия Nb-Ta (Nb/Nb\* = 0.35-0.39)<sup>2</sup>, слабая положительная аномалия Sr и плоская правая часть. Обращает внимание отсутствие отрицательной аномалии Ti, характерной для надсубдукционных расплавов.

Для андезибазальтов индигирского разреза УЯВП характерны низкие значения  $Mg^{\#} = (43-48)^3$ , а также никеля и хрома (Ni = 4  $\Gamma/T$ , Cr = 6.7–10  $\Gamma/T$ ), в силу чего эти породы не могут быть прямыми

 $\frac{1}{2}$  Eu\* = Eu<sub>n</sub>/((Sm<sub>n</sub> + Gd<sub>n</sub>) × 0.5). <sup>2</sup> Nb/Nb\* = 0.3618 × Nb/√Th × La (Туркина, Ножкин, 2008).  $^{3}$  Mg<sup>#</sup> = (100Mg/(Mg + Fe<sup>\*</sup>), где Fe<sup>\*</sup> = (FeO + 0.9Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/71.5. мантийными выплавками. На дискриминантных диаграммах (рис. 12, 13) точки составов андезибазальтов попадают в поля пород островных дуг.

Вулканиты кислого состава. Последовательность кислых вулканитов нижней толщи начинается с появления пачек дацитов. Для этих пород характерны низкие содержания калия (К<sub>2</sub>О = = 0.18 - 1.61 мас. %), при вариациях кремнезема в диапазоне (SiO<sub>2</sub> = 66.25-71.68 мас. %). На диаграмме SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O точки составов располагаются в полях низко- и среднекалиевых пород (рис. 5б). Отношение  $K_2O/Na_2O < 1$ . На диаграмме AFM (рис. 6) точки дашитов располагаются в области известково-шелочных пород. Точки составов риолитов располагаются вблизи линии раздела толеитового и известково-щелочного полей, попадая как в одну, так и в другую область.

Породы представляют собой магнезиальные  $(FeO^*/(FeO^* + MgO) = 0.72 - 0.80)$  и перглиноземистые образования (ASI = 1.07-1.19) (рис. 9). Риолиты верхней части нижней толщи представляют собой группу пород с широкими вариациями состава. При содержании  $SiO_2 = 73.71 - 73.71$ 84.07 мас. % величина К<sub>2</sub>О варьирует в диапазоне 1.33 до 5.38 мас. %. Общая щелочность составляет  $(Na_2O + K_2O = 2.51-6.80$  мас. %). На диаграмме зависимости SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O составы риолитов попадают в поля низко-, средне- и высококалиевой серий (рис. 5б). Отношение К<sub>2</sub>О/Na<sub>2</sub>О находится в диапазоне 0.45-20.92. Риолиты относятся к умеренно- и перглиноземистым. Присутствуют как магнезиальные, так и железистые разновидности

ГЕОХИМИЯ 2023 том 68 Nº 3



**Рис. 7.** Вариационные диаграммы зависимости петрогенных элементов от величины SiO<sub>2</sub> для вулканитов индигирского разреза УЯВП. Условные обозначения см. рис. 5.

(FeO\*/(FeO\* + MgO) = 0.68-0.92) (рис. 9а, 9б). Из всех изученных пород индигирского разреза для риолитов нижней толщи характерны самые низкие содержания большинства петрогенных элементов: (TiO<sub>2</sub> = 0.09-0.59 мас. %, MgO = 0.27-1.46 мас. %, CaO = 0.11-2.36, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6.08-12.99 мас. %).

#### Верхняя толща

**Риолиты из основания верхней толщи** близки по составу к риолитам нижней толщи. Для них характерны содержания ( $K_2O = 2.04-2.25$  мас. %), отношения  $K_2O/Na_2O = 0.7-0.8$  (в одном образце

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

42.6). Сумма щелочей (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O = 2.30-5.34 мас. %), при концентрациях кремния (SiO<sub>2</sub> = = 73.5-75.4 мас. %). По соотношению содержаний  $SiO_2$  и  $K_2O$  они относятся к среднекалиевым породам (рис. 5б). На диаграмме АFM точки составов этих пород попадают в толеитовое поле, однако располагаются вблизи щелочного угла на самой границе нисходящей ветви линии раздела толеитовых и известково-шелочных составов (рис. 6). Породы являются железистыми  $(FeO^*/(FeO^* + MgO) = 0.95)$  и перглиноземистыми (единственный образец попадает в поле метаглиноземистых составов) (рис. 9). Описываемые



**Рис. 8.** Спектры распределения РЗЭ, нормированные по хондриту (а–в), и элементов-примесей, нормированных по примитивной мантии (г–е) для вулканитов индигирского разреза УЯВП. Нижняя толща: (а, г) – андезибазальты, (б, д) – дациты и риолиты; верхняя толща: (в, е) – риолиты и дациты из нижней и верхней части. Серым тоном показана область для всех анализов риолитов нижней толщи представленных в табл. 2. Условные обозначения см. рис. 5. *1* – спектр базальтов океанических островов- (OIB) (Sun, McDonough, 1989); *2* – верхняя континентальная кора (Тейлор, Мак-Леннан, 1988); *3* – обогащенные базальты срединно-океанических хребтов (E-MORB) (Sun, McDonough, 1989).

риолиты характеризуются самыми низким концентрациями магния из всех вулканитов разреза (MgO = 0.2-0.3 мас. %). По содержанию титана и железистости они совпадают с наиболее железистыми образцами риолитов нижней толщи (табл. 2). Содержания глинозема и кальция составляют (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12.7-16.05 мас. %; CaO = 0.29-4.0 мас. %).

Вулканиты верхней части толщи представлены дацитами и риолитами. Их фигуративные точки на диаграмме SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O ложатся преимуществен-

но в средне- и, частично, высококаливые области (рис. 5б). Породы характеризуются содержаниями кремния (SiO<sub>2</sub> = 63.25-74.08 мас. %) и общей щелочностью (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O = 4.35-7.64 мас. %), при вариациях калия (K<sub>2</sub>O = 1.34-4.27 мас. %). Величина K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 0.45-1.27. На диаграмме AFM точки составов этих пород располагаются в известково-щелочном поле (рис. 6).

Составы большинства вулканитов магнезиальные (FeO\*/(FeO\* + MgO)) = 0.73-0.81 (один со-



**Рис. 9.** Классификационные диаграммы SiO<sub>2</sub>-FeO\*/(FeO\* + MgO) (Frost et al., 2001) (a) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) (Maniar, Piccoli, 1989) (б). Условные обозначения см. рис. 5.

став железистый — 0.93). Три образца имеют умеренно глинозёмистый состав (ASI = 1.09–1.11), три образца имеют значение ASI около единицы (рис. 9). Кислые вулканиты верхней части верхней толщи содержат высокие концентрации глинозема ( $AI_2O_3 = 13.97-15.85$  мас. %), а также наибольшие концентрации всех петрогенных окислов, по сравнению с другими кислыми вулканитами индигирского разреза (табл. 2, рис. 7).

#### Распределение микроэлементов в кислых вулканитах нижней и верхней толщи

Наименьшими суммарными концентрациями P3Э характеризуются дациты нижней толщи (La + Sm + Yb = 149–155), с умеренным обогащением ЛРЗЭ над СРЗЭ (La<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub> = 3) и ТРЗЭ (La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> = 4.27–5.11). Особенности распределения P3Э для риолитов нижней толщи и риолитов основания верхней толщи примерно одинаковы: (La + Sm + Yb = 114–283), (La<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub> = 2.23–2.80), (La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> = 1.83–4.39). Кислые вулканиты верхней

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

части верхней толщи, при сопоставимых суммарных концентрациях отличаются более фракционированным характером распределения РЗЭ ( $La_n/Sm_n = 2.99-3.35$ ) и значительной величиной отношения ( $La_n/Yb_n = 6.01-10.42$ ). Для всех исследованных пород на мультиэлементных спектрах, нормированных на примитивную мантию, отмечается преобладание КИЛЭ над высокозарядными (ВЗЭ), а также отрицательные аномалии Ta-Nb, Sr, Ti (рис. 8д, 8е) различной величины.

На дискриминантной диаграмме (Yb + Ta)-Rb (Pearce et al., 1984) (рис. 10а), точки составов вулканитов располагаются на границе полей гранитов вулканических дуг и внутриплитных гранитов. При этом в поле внутриплитных пород попадают преимущественно риолиты нижней толщи и риолиты основания верхней толщи. Дациты нижней толщи и дациты и риолиты верхов разреза попадают преимущественно в поле островодужных гранитов. На диаграмме (Y + Nb)-Rb (Whalen, Hildebrand, 2019) (рис. 10б) выделены поля островодужных гранитоидов (arc granitoids), гранитои-



**Рис. 10.** Диаграммы (Yb + Ta)–Rb (a) (Pearce et al., 1984), (Y + Nb)–Rb (б) (Whalen, Hildebrand, 2019) и (Zr + Nb + Ce + Y)–FeO\*/MgO (b) (Whalen et al., 1987) для вулканитов индигирского разреза УЯВП. Поля гранитоидов на (a): ORG – океанических хребтов, VAG – вулканических дуг, syn-COLG – синколлизионных, WPG – внутриплитных; на (б): slab failure granites – граниты, внедрение которых связано с этапом отрыва части океанической плиты при аккреции (коллизии) островодужных структур к континентальной окраине и ее утолщении, агс – островодужные граниты; A-type – граниты A-типа; на (b): FG – фракционированные граниты M-, I- и S-типов, OGT – нефракционированные граниты M-, I- и S-типов. Условные обозначения см. рис. 5.

дов, внедрение которых связано с этапом отрыва части океанической плиты при коллизии островодужных структур и континентальной окраины и ее утолщении (slab failure granitoids) и гранитов А-типа. Как видно из рисунка, точки составов вулканитов индигирского разреза попадают во все выделенные поля. При этом большинство риолитов нижней толщи и основания верхней толщи попадают в поле гранитов А-типа. Составы остальных пород попадают в поля гранитов островных дуг и гранитоидов, образованных при отрыве слэба. На диаграмме (Ce + Zr + Nb + Y)-FeO\*/MgO (Whalen et al., 1987) (рис. 10в) составы исследуемых вулканитов также располагаются на границе разделяющей области различных гранитоидов. При этом большая часть риолитов нижней толщи располагается в поле гранитов А-типа. Все остальные составы находятся в пределах полей гранитов I- и S-типов (рис. 10в).

## Sr-Nd ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Изотопные исследования были проведены для образцов из всех выделенных типов вулканитов двух толщ Индигирского разреза. Полученные данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что все проанализированные вулканиты характеризуются отрицательными величинами  $\varepsilon_{Nd}(T)$  и различными значениями модельных возрастов от 2.14 до 1.58 млрд лет (рис. 11). Наблюдаются значительные отличия изотопного состава на различных уровнях разреза. Наименее радиогенными явля-



Рис. 11. Диаграмма ε<sub>Nd</sub>(T)-Т для вулканитов индигирского разреза УЯВП. Условные обозначения см. рис. 5.

ются андезибазальты из основания нижней пачки ( $\varepsilon_{Nd} = -8.1; -8.4$ ). В перекрывающих их риолитах наблюдаются максимальные значения  $\varepsilon_{Nd}$ , которые варьируют от -2.4 до -4.4. Близкие значения характерны для риолитов основания верхней толщи ( $\varepsilon_{Nd} = -4.1; -4.4$ ). В дацитах и риолитах верхов разреза значения  $\varepsilon_{Nd}$  уменьшаются до -6.5. Для всех вулканитов характерны высокие первичные отношения изотопов стронция ( ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 0.70767-0.71550). Самые низкие значения отношения  ${}^{147}$ Sm/ ${}^{144}$ Nd (0.1266-0.1297) наблюдаются в дацитах и риолитах верхов разреза. Вниз по разрезу эти значения увеличиваются до ( ${}^{147}$ Sm/ ${}^{144}$ Nd = 0.1516) в риолитах нижней толщи.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Андезибазальты. Ограниченное количество образцов андезибазальтов не позволяет проанализировать эволюционные тренды этих пород. Однако некоторые особенности условий их формирования могут быть определены. На дискриминантных диаграммах точки составов андезибазальтов попадают в поля островных дуг (рис. 12).

Отрицательные значения  $\varepsilon_{Nd}$  указывают на коровую составляющую в источнике исследуемых пород. На диаграмме зависимости Ta/Yb—Th/Yb (рис. 13) точки составов пород располагаются выше поля мантийной последовательности, попадая в область активных окраин вблизи границы с областью островных дуг. Подобное обогащение

Образец	Rb, ppm	Sr, ppm	87Rb/ 86Sr	87Sr/ 86Sr	±2σ, %	Sm, ppm	Nd, ppm	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	±2σ, %	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	±2 <b>5</b> , %	εNd	T(DM)	T(DM2)
L18-20/1	0.10	58.2	0.00477	0.707671	0.341	2.69	11.4	0.14283	0.300	0.512154	0.0010	-8.4	2139	1657
L18-20/4	2.50	72.8	0.09926	0.708093	0.297	2.52	10.7	0.14230	0.300	0.512171	0.0014	-8.1	2087	1628
G17-12-2	29.3	19.3	4.40203	0.715501	0.345	6.92	28.3	0.14790	0.300	0.512469	0.0007	-2.4	1580	1155
G17-12-2	7.80	185	0.12190	0.708446	0.308	4.28	17.1	0.15161	0.300	0.512450	0.0009	-2.8	1718	1191
G17-2-1a	18.3	14.0	3.79108	0.714906	0.328	7.75	33.0	0.14185	0.300	0.512357	0.0015	-4.4	1682	1326
L18-11/1	15.5	32.5	1.38215	0.710649	0.316	6.73	28.2	0.14426	0.300	0.512378	0.0007	-4.1	1695	1296
L18-11/4	16.6	30.0	1.60385	0.711085	0.325	8.00	34.6	0.13959	0.300	0.512350	0.0008	-4.5	1646	1334
L18-2	22.8	54.0	1.22244	0.712767	0.341	5.55	26.5	0.12662	0.300	0.512240	0.0005	-6.4	1593	1491
L18-10	8.90	44.9	0.57359	0.709459	0.308	5.02	23.4	0.12976	0.300	0.512237	0.0008	-6.5	1658	1501

Таблица 3. Sm-Nd и Rb-Sr состав вулканогенных пород индигирского разреза УЯВП

Примечания. Sr<sub>i</sub>, ( $^{143}$ Nd/ $^{144}$ Nd)<sub>i</sub> соответствуют величинам изотопного состава на время 150 млн лет. Величина параметра єNd(T) вычислена относительно состава однородного хондритового резервуара (CHUR):  $^{147}$ Sm/ $^{144}$ Nd = 0.1967 и  $^{143}$ Nd/ $^{144}$ Nd = 0.512638,  $^{87}$ Rb/ $^{86}$ Sr = 0.08160,  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr = 0.70450. Модельные возрасты TDM1 и TDM2 вычислены с использованием следующих характеристик обедненного мантийного резервуара (DM):  $^{147}$ Sm/ $^{144}$ Nd = 0.2136 и  $^{143}$ Nd/ $^{144}$ Nd = 0.513151, а для континентальной коры принята величина:  $^{147}$ Sm/ $^{144}$ Nd = 0.12.



Рис. 12. Дискриминантные диаграммы Ti/1000–V (г/т) (а) (Shervais, 1982) и Th–Hf/3–Ta (б) (Wood, 1980) для андезибазальтов индигирского разреза УЯВП. Поля: (а): А – базальты срединно-океанических хребтов (N-MORB), В – обогащенные базальты срединно-океанических хребтов (E-MORB), С – внутриплитные щелочные базальты, D – базальты вулканических дуг; (б): IAT – островодужные толеиты, BON – бониниты, MORB – базальты срединно-океанических хребтов, BABB – базальты задуговых бассейнов. Условные обозначения см. рис. 5.

торием связано с процессами субдукции или контаминации, или с их совместным действием. Определить степень влияния этих процессов на формирование расплавов можно с использованием различных отношений элементов Th, Nb, La, Zr (Saunders et al., 1988; Туркина, Ножкин, 2008; Донская и др., 2014).

Для андезибазальтов характерны высокие отношения нормированных на примитивную мантию элементов превышающих значение "1":  $(Th/Nb)_{pm} = 3.62-4.15; (La/Nb)_{pm} = 2.13-2.28,$  $(Th/La)_{pm} = 1.64-1.81,$  что является признаком контаминации континентальной корой (Турки-



**Рис. 13.** Диаграмма Та/Yb–Th/Yb (Pearce, 1983) для андезибазальтов нижней толщи индигирского разреза УЯВП. Поля: ОД – островные дуги, АО – активные континентальные окраины, СОХ – базальты срединно-океанических хребтов, ВП – внутриплитные базальты.

Рис. 14. Диаграммы  $(La/Nb)_{pm}-(Th/Nb)_{pm}$  (a),  $(Nb/La)_{pm}-(Th/La)_{pm}$  (б),  $(La/Sm)_{pm}-(Nb/Nb^*)$  (B), Zr/Y-Ba/Y (г), La/Nb-Zr/Y (д), Zr/Y-Th/Nb (е), Zr/Nb-Y/Nb (ж) (Донская и др., 2014) и Nb/Yb-TiO\_2/Yb (3) (Pearce, 2008) для андезибазальтов индигирского разреза УЯВП. Точки составов N-MORB и OIB по (Sun, McDonough, 1989), состав IAB по (Dorendorf et al., 2000). Состав верхней (UCC), средней (MCC) и нижней (LCC) континентальной коры по (Rudnick, Fountain, 1995). Серое поле – составы контаминированных позднепалеопротерозойских базитов (Донская и др., 2014). Nb/Nb\* = 0.3618 × Nb/ $\sqrt{Th} \times La$  (Туркина, Ножкин, 2008). Условные обозначения см. рис. 5.

на, Ножкин, 2008; Донская и др., 2014). На диаграммах (рис. 14а, 14б, 14в, 14д) точки составов андезибазальтов располагаются ближе к точкам состава континентальной коры, чем к точкам мантийных источников. В то же время, на диаграммах (рис. 14г, 14е) точки составов андезибазальтов достаточно близки к островодужным составам. Это позволяет предположить, что их источник имел смешанный (гибридный) характер.

Возможен другой сценарий происхождения андезибазальтов: подобный тому, который был предложен в работе (Арискин и др., 2015) для позднерифейских пород основного состава До-

IAB

\*

4

ucc ☆

8

IAB ★

oib ★

T

10

70

60

100

3

мсс

6

40

Th' AIK

10

ridge

ctio

50

OIB



выренского комплекса Северного Прибайкалья обладающих, как и андезибазальты индигирского разреза, надсубдукционными геохимическими характеристиками и низкими значениями  $\varepsilon_{Nd}$  (до (-16)). В качестве протолита таких пород рассматривается мантийный источник, который был образован в древней (архейской) зоне субдукции и представлял собой смесь базитовых пород и исходных мантийных перидотитов. В течение двух миллиардов лет этот субстрат был изолирован и достиг аномальных характеристик по изотопному составу неодима. В неопротерозое в результате повторного плавления этого субстрата образовались базитовые расплавы с островодужными характеристиками и аномально низкими значениями ε<sub>Nd</sub> (Арискин и др., 2015). В случае Индигирского разреза в качестве аналогичного древнего субстрата может рассматриваться кора Омолонского микроконтинента. Для подтверждения этого предположения требуются дополнительные исследования. Нам представляется более предпочтительным первый вариант, поскольку он позволяет связать надсубдукционные характеристики андезибазальтов с молодой (позднеюрской) субдукцией.

Для кислых вулканитов характерна значительная неоднородность изотопных параметров. Отрицательные значения  $\varepsilon_{Nd}$  в интервале от -2.4 до -6.5 и мезо-палеопротерозойские модельные возрасты свидетельствуют о длительной коровой предыстории источников этих пород. На дискриминантных диаграммах точки составов кислых вулканитов располагаются в полях различных геодинамических обстановок, соответствуя постколлизионным гранитоидам (Pearce, 1996). В принципе, возможно объяснение происхождения всех пород разреза выплавлением из гетерогенной коры на постколлизионной стадии. Тем не менее, мы считаем, что генезис вулканитов связан с влиянием субдукционных расплавов синхронных с формированием разреза.

Индигирский разрез представляет собой цельный фрагмент вулканической постройки, для которого очевидна структурная и генетическая взаимосвязь составляющих его вулканитов. Важной особенностью является характерная для островодужных систем щелочная зональность, выраженная последовательной сменой низкокалиевых известково-щелочных андезибазальтов в основании разреза, высококалиевыми известковошелочными сериями в верхах разреза. При этом ярко выраженные субдукционные характеристики свойственны всем изученным вулканитам. Они проявлены обеднением Ta, Nb, обеднением Ті в риолитах, обогащением крупноионными и легкими редкоземельными элементами относительно высокозарядных элементов и тяжелых редкоземельных элементов. Андезибазальты на дискриминантных диаграммах попадают в островодужные поля, хотя при этом они обогащены титаном относительно надсубдукционных расплавов (рис. 8г, 14з).

Расплавы с субдукционными характеристиками могли возникнуть в результате флюидного обогащения мантийного клина в процессе предшествующей субдукции. После ее прекращения область обогащенной мантии стала доступна для поступления свежего астеносферного материала с характеристиками MORB, что объясняет обогащенность титаном (рис. 143).

Весьма вероятно, что взаимодействие образованных расплавов с вышележащей континентальной корой привело (по крайней мере, частично) к вариации изотопных параметров. Этим можно объяснить вариации  $\varepsilon_{Nd}$  (-2.4; -4.4) в риолитах нижней толщи, расположенных в непосредственной близости и перекрывающих андезибазальты.

Геологические данные также свидетельствуют о возможности формирования индигирского разреза на постколлизионном этапе развития территории. Согласно приведенным U-Pb датировкам весь разрез был сформирован в короткое время, соответствующее финальной фазе эволюции УЯВП (150  $\pm$  2 млн лет). Согласно данным (Оксман, 2000), это время практически совпадает со временем начала коллизии окраины Сибири и Колымо-Омолонского микроконтинента (155 млн лет). В то же время, в работе (Парфенов, 1984) отмечается, что отложения УЯВП имеют эпиколизионную природу. Для Дарпирской зоны, к которой относится индигирский разрез, этот факт подтверждается слабыми деформациями образований УЯВП. Характер изменения составов вулканитов индигирского разреза также подтверждает вывод о юго-западном направлении предшествующей субдукции. В коренных обнажениях разреза в южном, юго-западном направлении, в соответствии с классическими представлениями о строении надсубдукционных зон, известково-щелочная серия последовательно сменяется высококалиевой известково-щелочной серией (рис. 15).

Фрагменты УЯВП, имеющие более древний возраст, должны были формироваться на островодужной стадии эволюции пояса. Возможно, этим стадиям соответствуют вулканиты илиньтасской зоны, представленные преимущественно базальтами и характеризующиеся интенсивными деформациями.

#### выводы

1. В индигирском разрезе Дарпирской зоны УЯВП вскрывается последовательность вулканических пород известково-щелочной серии. Последовательность начинается с низкокалиевых



Рис. 15. Диаграмма изменения щелочности в зависимости от возраста и пространственного положения вулканитов.

андезибазальтов, которые вверх по разрезу, сменяются пачками средне- и высококалиевых вулканитов кислого состава. Согласно данным U-Pb датирования циркона весь разрез был сформирован в короткий отрезок времени  $150 \pm 2$  млн лет (волжское время) на самых поздних стадиях эволюции УЯВП.

2. Андезибазальты основания разреза имеют гибридный характер. Они формировались в результате взаимодействия пород континентальной коры с мантийными расплавами как островодужного, так и обогащенного типов. Местом образования этих расплавов была мантия, обогащенная в результате предшествующей позднеюрской субдукции.

3. Кислые вулканиты по микроэлементному составу соответствуют постколлизионным гранитоидам. Значительные вариации Sr-Nd изотопного состава, модельных возрастов и отрицательных значений  $\varepsilon_{Nd}$ , свидетельствуют о существенной роли в их формировании гетерогенной континентальной коры.

4. Геодинамическаие условия, при которых могли сформироваться вулканиты индигирского разреза УЯВП, были обусловлены постколлизионными процессами после столкновения Сибирского кратона и Колымо-Омолонского микроконтинента, что могло привести к формированию гетерогенного основания УЯВП. Этот вывод подтверждается слабым характером деформаций вулканитов.

Авторы выражают благодарность рецензентам за тщательное прочтение статьи и ценные замечания. Авторы выражают благодарность сотрудникам и директору Природного парка Момский М.Н. Иванову за помощь в проведении полевых работ.

253

Статья подготовлена за счет средств Российского научного фонда, проект № 20-17-00197, базовое финансирование сотрудников ГИН РАН за счет субсидии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Э.Г. Конников, 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.

Гедько М.А. (1988) Уяндино-Ясачненская позднеюрская островная дуга (Северо-Восток СССР). *Геотектоника*. (3), 88-100.

Горячев Н.А. (2006) Золоторудообразующие системы орогенных поясов. Вестник СВНЦ ДВО РАН. (1), 2-16.

Государственная геологическая карта СССР м-ба 1:200000. Серия Яно-Индигирская. Листы Q-54-XXIII, XXIV. Объяснительная записка. Составил Ю.В. Кузнецов, редактор В.Г. Данилов. 1986 г.

Данилов В.Г., Ставский А.П. (1984) Стратиграфия и литология Уяндино-Ясачненского вулканического пояса. Бюлл. МОИП. Отд. геол. **59**(1), 44-55.

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Шохонова М.Н., Мазукабзов А.М. (2014) Особенности составов и источники пасплавов позднепалеопротерозойскихбазитов северного прибайкалья. *Геология и геофизика*. **55**(11), 1615-1634.

Дылевский Е.Ф. (1994) Зональность Уяндино-Ясачненского вулканического пояса и его тектоническая природа (Северо-Восток Азии). *Геотектоника*. (4), 52-62.

Лучицкая М.В. (2014) Гранитоидный магматизм и становление континентальной коры северного обрамления Тихого океана в мезозое-кайнозое. М.: ГЕОС, 360 с.

Зоненшайн Л.П., Натапов Л.М., Кузьмин М.И. (1990) *Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 1, 2.* М.: Недра, 645 с.

Интерпретация геохимических данных // Под ред. Е.В. Склярова. М.: Интермент-Инжиниринг. 2001. 288 с.

Объяснительная записка к листам Q-54-XXI, XXII, XXIII, XXIV Государственной геологической карты СССР. Ред. В.Г. Данилов. М. 1988.

Оксман В.С. (2000) Тектоника коллизионного пояса Черского. М.: ГЕОС, 268 с.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. и др. (2003) Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии. *Тихоокеанская геолоеия.* **22**(6), 4-41.

Парфенов Л.М. (1984) Континентальные окраины и островные дуги в мезозоидах северо-востока Азии. Новосибирск: Наука, 192 с.

Сурнин А.А. (1990) Позднеюрские ультраосновные и основные комплексы Колымского массива. Новосибирск: Наука, 160 с.

Терехов М.И., Дылевский Е.Ф. (1988) *Геология хребта Арга-Тас.* Препринт. Магадан, 49 с.

Трунилина В.А., Орлов Ю.С., Роев С.П. (2004) Магматические ассоциации Уяндино-Ясачненского вулкано-плутонического пояса и его геодинамическая природа. Отечественная геология. (5), 53-56.

Трунилина В.А., Роев С.П., Орлов Ю.С. (2007) Вулкано-плутонические пояса Северо-Востока Якутии. Якутск: ГУПНИПК "Сахаполиграфиздат", 152 с.

Туркина О.М., Ножкин А.Д. (2008) Океанические и рифтогенные метавулканические ассоциации зе-ленокаменных поясов северо-западной части Шарыжалгайского выступа, Прибайкалье. *Петрология*. **16**(5), 501-526.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) Континентальная кора ее состав и эволюция. М.: Мир, 285 с.

Akinin V.V., Miller E.L., Toro J. et al. (2020) Episodicity and the dance of late Mesozoic magmatism and deformation along the northern circum-Pacific margin: north-eastern Russia to the Cordillera. *Earth Science Review.* **208**, 1-25.

Dorendorf F., Wiechert U., Worner G. (2000) Hydrated sub-arc mantle: a source for the Klyuchevskoy volcano, Ka-mchatka/Russia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **175**, 69-86.

Ewart A. (1982) The mineralogy and petrology of Tertiary-Recent orogenic volcanic rocks: with special reference to the andesitic-basaltic compositional range In: R.S. Thorp, (Ed.) Andesites: orogenic andesites and related rocks, John Wiley and Sons; N.Y., 25-95.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* **42**(11), 2033-2048.

Hawkesworth C.J. (1982) Isotope characteristics of magmas erupted along destructive plate margins. In: R.S. Thorpe (Ed.) *Andesites: orogenic andesites and related rocks*. N.Y.: John Wiley and Sons, 549-571. Le Maitre R.W., Bateman P., Dudek A., Keller J., Lameyre Le Bas, M.J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Streckeisen A., Woolley A.R., Zanettin B. (1989) *A classification of igneous rocks and glossary of terms*: Blackwell, Oxford, 236 p.

Ludwig K.R. SQUID 1.00, A User's Manual // Berkeley Geochronology Center Special Publication. 2000. № 2. 2455 Ridge Road. Berkeley. CA 94709. USA. 17 p.

Ludwig K.R. ISOPLOT 3.00. A User's Manual // Berkeley Geochronology Center Special Publication. 2003. № 4. 2455 RidgeRoad, Berkeley. CA 94709. USA. 70 p.

Maniar P.D., Piccoli P.M. (1989) Tectonic discriminations of granitoids. *Geological Society of America Bulletin.* **101**, 635-643.

Middlemost E.A.K. (1994) Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth Science Reviews*. **37**, 215-244.

Pearce J.A., Cann J.R. (1983) Tectonic setting of basic volcanic rocks determinate using trace element analyse. *Earth Planet. Sci. Lett.* (19), 290-300.

Pearce J.A., Harris N.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**, 956-983.

Pearce J.A. (2008) Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos.* **100**, 14-48.

Prokopiev A.V., Toro J., Miller E.L. et al. (2007) Large Igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 51-54.

Rudnick R.L., Fountain D.M. (1995) Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Rev. Geoph.* **33**, 267-309.

Sun S., McDonough W. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D. Saunders, M.J. Norry (Eds.) *Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication, London.* **42**, 313-345.

Saunders A.D., Norry M.J., Tarney J. (1988) Origin of MORB and chemically depleted mantle reservoirs: trace element constraints. *J. Petrol.* **1**(1), 415-445.

Shervais J.W. (1982) Ti–V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **59**, 101-118.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. (1987) A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Miner. Petrol.* **95**, Is. 4, 407-419.

Whalen J.B., Hildebrand R.S. (2019) Trace element discrimination of arc, slab failure, and A-type granitic rocks. *Lithos.* **348–349**, 105179.

Williams I.S. (1998) U-Th-Pb Geochronology by ion microprobe / M.A. McKibben, W.C. Shanks III, W.I. Ridley (eds.) Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. *Rev. Econ. Geol.* 7, 1-35.

Wood D.A. (1980) The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. *Earth Planet Sci. Lett.* **50**(1–2), 11-30.

# ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕЗИСА АЛМАЗОВ ТИПА "МАТРЕШКА" НА ОСНОВЕ МАНТИЙНО-КАРБОНАТИТОВОЙ ТЕОРИИ

© 2023 г. Ю. А. Литвин\*

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия \*e-mail: litvin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г. После доработки 25.09.2022 г. Принята к публикации 25.09.2022 г.

Выполнен физико-химический анализ генезиса уникального алмазного образца типа "Матрешка" из кимберлитовой трубки Нюрбинская Накынского кимберлитового поля, Якутия, Россия. Образец состоит из основного алмаза с полостью, в которой находится незакрепленный алмаз-включение; из полости выходят два сквозных отверстия шириной от 0.1 до 0.4 мм. Основой анализа является мантийно-карбонатитовая теория генезиса алмазов и ассоциированных фаз, развитая на основе согласованных результатов физико-химического эксперимента и аналитического изучения парагенных включений в природных алмазах кимберлитовых месторождений. Использованы также литературные данные кристалломорфологических и физических исследований алмазного образца "Матрешка". В итоге обоснованы физико-геохимические механизмы нуклеации и кристаллизации его основного алмаза с полостью и алмаза-включения в условиях массового генезиса алмазов в полностью смесимых карбонат-эклогит-углеродных расплавах алмазообразующего очага верхней мантии. Первоначально закрытую полость заполнял алмазообразующий карбонат-силикатный расплав с растворенным углеродом. Вместе с тем выполнен анализ условий травления и растворения основного алмаза и алмаза-включения во время кимберлитового транспорта алмазоносного вещества из мантийного очага на глубины земной коры. При этом рассмотрены причины взрывообразного формирования конусообразных сквозных отверстий в основном алмазе, что сопровождалось выбросом алмазообразующей среды и заполнением полости (С-О-Н)-флюидсодержащим кимберлитовым расплавом. Заключительные эпизоды частичного растворения алмазов образца "Матрешка" кимберлитовыми и ассимилированными расплавами продолжались при формировании кумулятивного очага в земной коре и его затвердевании с выделением сильно сжатого С-О-Н-флюида. "Флюидное бурение" кровли кумулятивного очага привело к взрывному образованию трубки Нюрбинская и заполнению ее кимберлитовым и ассимилированным алмазоносным вешеством. При продолжительном уплотнении этого вещества алмазный образец "Матрешка" оказался в сфере воздействия атмосферных и гидротермальных факторов, о чем свидетельствует мелкозернистый осадочный барит, минерал сернокислого бария, обнаруженный в сквозных отверстиях основного алмаза.

Ключевые слова: алмаз "Матрешка", основной алмаз с полостью, алмаз-включение, мантийно-карбонатитовая теория, верхняя мантия, очаг материнского карбонат-эклогит-углеродного расплава, механизмы роста алмазов, кимберлитовый транспорт, растворение алмазов, кумулятивный очаг земной коры, флюидное бурение, трубка взрыва Нюрбинская

DOI: 10.31857/S001675252303007X, EDN: MAZGJN

### введение

Уплощенный алмаз размером  $4.8 \times 4.9 \times 2.8$  мм и массой 0.62 карата с полостью размером ~3.0 ×  $3.0 \times (0.7-1.2)$  мм (объем 6.0 мм<sup>3</sup>), в которой находится незакрепленный алмаз-включение размером  $1.9 \times 2.1 \times (0.5-0.6)$  мм и массой 0.02 карата, обнаружен в кимберлитовой породе трубки Нюрбинская Накынского кимберлитового поля, Якутия, Россия сотрудниками АК "АЛРОСА" (Quick, 2019). В Научно-исследовательском геологическом предприятии этой компании выполнены комплексные кристалломорфологические и физические исследования алмазов образца "Матрешка", свойства которых практически совпадают (Коногорова и др., 2020). Габитус как основного, так и включенного алмазов октаэдрический. Они являются шпинелевыми двойниками переходной формы октаэдр-додекаэдроид. В двойниковом контакте основного алмаза имеется кли-



**Рис. 1.** Общий вид алмазного образца "Матрешка" с алмазным включением, границы которого просматриваются. Видеосъемка АК АЛРОСА (Siberian Times 2019. Matryoshka diamond. YouTube).

новидная пластина-вросток. Грани ступенчатопластинчатые со сноповидной штриховкой, вершины расщеплены. Механическое попадание алмаза-включения извне в полость основного исключено. Сообщалось также о двух находках подобных алмазов массой 1.09 (Kammerling et al., 1995) и 0.87 карат (Renfro, Koivula, 2020).

Основной алмаз из трубки Нюрбинская прозрачен (рис. 1). При этом просматриваются границы как его полости, так и алмаза-включения. Полость с поверхностью соединяют два сквозных отверстия, ширина которых возрастает от 0.1 до 0.4 мм. Отверстия расположены в зонах двойниковых границ и ориентированы поперек граней (рис. 2). Одно заполнено баритом, осадочным минералом земной коры, во втором обнаружился его небольшой фрагмент. Заметные следы растворения присутствуют на гранях основного алмаза и на поверхности его полости (рис. 1, 2), как и на гранях алмаза-включения (рис. 3). Также на них имеются треугольные ямки травления. Уникальный алмаз назван "Матрешка", так как устроен подобно популярной в России игрушке кукла-в-кукле с этим названием (рис. 4).

Происхождение алмазов типа "Матрешка" обсуждалось в ряде работ, однако генетически важная информация о химических составах и фазовых состояниях материнских сред, физико-химических механизмах роста и растворения не раскрыта. Допускается, что основной и включенный алмазы образовались одновременно при одних и тех же P и T, а также в общей ростовой среде (Коногорова и др., 2020). Это согласуется с их онтогенией — подобие форм кристаллов, признаки совместной кристаллизации, аналогия структурных и примесных дефектов, особенности люминесценции и др.



**Рис. 2.** Внутренняя полость основного алмаза образца "Матрешка", которая соединена с его поверхностью двумя сквозными отверстиями, расположенными в области двойникового шва (белое вещество в каналах – барит). Рентгеновское микротомографическое 3D-изображение, полученное без разрушения образца (Коногорова и др., 2020).



Рис. 3. Общий вид уплощенного алмаза-включения в образце "Матрешка". Рентгеновское микротомографическое 3D-изображение (Коногорова и др., 2020).

Примеры имеющихся объяснений происхождения образца "Матрешка": "... слой пористой поликристаллической алмазной субстанции сформировался внутри алмаза в результате сверхбыстрого роста, а более агрессивные мантийные процессы впоследствии растворили ее" (Quick, 2019); "После того, как образовался алмаз-хозяин, алмаз-матрешка попал в среду, в которой в результате агрессивных мантийных процессов была растворена прослойка и сформировалась

пустая полость..." (Коногорова и др., 2020); "...этот редкий образен образовался в результате... слоистого роста..., за которым следовало вытравливание двух дислокаций..., которые проникли в волокнистый слой, обеспечивая циркуляцию травящих растворов для полной резорбции волокнистой части кристалла" (Fritsch, 2021); "В кристаллах... алмаза... имеются антивискерсы...в направлении (111).... По этим каналам циркулировала кристаллообразующая жидкая фаза с содержанием углерода. Вследствие этого внутри сформировалось ядро октаэдрической формы. Затем по этим же каналам... стала поступать фаза, агрессивная для алмаза. В результате часть поверхности внутреннего алмаза растворилась, и он стал свободно болтаться во внутренней полости. Это же послужило причиной того, что два волокнистых образования также растворились с образованием более широких каналов" (Бескрованов, 2022).

Основой данного генетического анализа образцов алмаза типа "Матрешка" является мантийно-карбонатитовая теория генезиса алмазов и ассоциированных фаз (Litvin, 2017). При этом составы природных алмазообразующих сред обоснованы согласно требованиям критерия сингенезиса алмазов с парагенными и ксеногенными минеральными фазами (Litvin, 2007). К главным этапам формирования месторождений алмазов в кимберлитовых трубках взрыва отнесены следующие (Литвин и др., 2020):

(1) Формирование алмазообразующих полностью смесимых карбонат-силикатных расплавов с растворенным элементарным углеродом и их очагов в РТ-условиях верхней мантии (150-250 км, 4.5-7.5 ГПа). Главные Mg, Fe, Ca, Na-карбонатные компоненты материнских расплавов – продукты СО2-метасоматоза породообразующих минералов перидотитов (оливина, ортопироксена, клинопироксена, граната) и/или эклогитов (омфацита, граната, коэсита). Компоненты этих же минералов верхней мантии, растворяясь в карбонатных расплавах, образуют силикатную составляющую алмазообразующих сред. Происхождение источника углерода алмазов прослеживается по изотопным данным от аккреции углистых хондритов до коренных углеродсодержащих пород мантии (Виноградов и др., 1965; Галимов, 1968; Javoy et al., 1986).

(2) Массовая нуклеация и рост кристаллов алмаза в очагах карбонат-силикат-углеродных расплавов с возможностью захвата парагенных и ксеногенных включений. В лабильно пересыщенном к алмазу растворе углерода в полностью смесимом карбонат-силикатном расплаве происходит нуклеация алмазных зародышей, а с дальнейшим ростом кристаллов алмаза концентрация пересыщения углеродом понижается до метастабильной.

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023



**Рис. 4.** Игрушка "Матрешка" в разобранном виде. Основная кукла с внутренней полостью (слева) и кукла-включение (справа).

При росте алмазы могут захватывать включения парагенных и ксеногенных фаз. В условиях теплоотвода во вмещающую мантию метастабильное пересыщение алмазообразующего расплава углеродом поддерживаются вплоть до полного затвердевания очага. На солидусе карбонат-силикатный расплав-раствор углерода становится насыщенным к алмазу. В геотермальном режиме мантии твердое состояние алмазоносного очага сохраняется до активизации регионального кимберлитового магматизма через миллионы лет.

(3) Перемещение вещества алмазоносных очагов верхней мантии кимберлитовыми магмами на глубины земной коры с формированием кумулятивных очагов. Высокотемпературные потоки кимберлитовых магм разрушают алмазоносные очаги верхней мантии, подплавляют и ассимилируют алмазоносное вещество. При транспорте с понижением давления алмаз становится термодинамически метастабильной фазой, а графит – стабильной. Подъем сопровождается травлением и растворе-

нием алмазов карбонат-содержащими расплавами. Происходит также захват ксенолитов вмещающих пород верхней мантии и земной коры. При давлении менее 2.6 ГПа карбонаты Mg и Fe попадают в условия инконгруэнтного плавления и разлагаются на оксиды и CO<sub>2</sub> (Irving, Wyllie, 1975; Weidner, 1982). Это сопровождается C–O–Hфлюидизацией кимберлитов и ассимилированного вещества накануне формирования герметизированных кумулятивных кимберлитовых очагов в земной коре.

(4) Затвердевание кимберлитовых расплавов в кумулятивных очагах при теплоотводе во вмещающие породы земной коры. При этом происходит частичное или полное растворение метастабильных алмазов карбонат-содержащими кимберлитовыми и ассимилированными расплавами. При затвердевании расплавов в кумулятивных очагах генерируется и накапливается самостоятельная сильно сжатая газово-флюидная С-О-Н-фаза с постепенным возрастанием в ней давления. При критическом давлении возникает "флюидное бурение" прочной кровли кумулятивного очага (Perchuk, Ryabchikov, 1983).

(5) Образование алмазных месторождений в кимберлитовых трубках взрыва. "Флюидное бурение" завершается взрывным разрушением кровли кумулятивного очага с формированием полости трубки взрыва. Кратковременный перепад давления перебрасывает еще горячее кимберлитовое и ассимилированное алмазоносное вещество из кумулятивного очага в трубку взрыва, в полости которой формируется кимберлитовое месторождение алмазов. Достаточно продолжительное время неоднородное алмазоносное вещество в трубке взрыва уплотняется при воздействии атмосферных и гидротермальных факторов.

Главная цель настоящей работы – раскрыть составы, физико-химические механизмы генезиса и особенности эволюции материнских расплавов при кристаллизации и растворении основного алмаза и алмаза-включения образца "Матрешка" в условиях формирования алмазоносной кимберлитовой трубки Нюрбинская. Теоретической основой при этом являются положения мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмазов и ассоциированных минеральных фаз (Литвин и др., 2016; Litvin, 2017). Теория обоснована результатами экспериментальных физико-химических исследований многокомпонентных многофазовых карбонат-силикат-углеродных систем, сопоставимых по составам с алмазообразующими природными средами по данным аналитического изучения парагенных сингенетических включений в алмазах и породообразующих минералов алмазоносных пород (Литвин и др., 2016; 2020). Уникальный алмаз "Матрешка" формировался во время массовой кристаллизации алмазов трубки Нюрбинская, поэтому их свойства и особенности генезиса должны учитываться. Физико-химический анализ его происхождения выполняется также с учетом данных по минералогическим и физическим свойствам как основного алмаза, так и включения (Коногорова и др., 2020).

#### МАТЕРИНСКИЕ СРЕДЫ, СТИМУЛЫ И МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕЗИСА АЛМАЗОВ

Материнские среды алмазов. Породы мантии – продукты фракционной кристаллизации глобального магматического океана пиролитового состава (Ringwood, 1975) в гравитационном поле Земли. По соотношению ксенолитов в кимберлитах (MacGregor, Carter, 1970) верхняя мантия на 95% ультрабазитовая перидотитовая и на 5% базитовая эклогитовая. Породообразующие минералы перидотитов — Ol (оливин (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), *Орх* (ортопироксен (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>), *Срх* (клинопироксен (Ca,  $\leq$ Na)(Mg, Fe)(Si,  $\leq$ Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и Grt (гранат (Mg, Fe, Ca)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). Для ультрабазитовой магматической эволюции важна перитектическая реакция ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена (Литвин, 1991; Литвин и др., 2016). Для ультрабазит-базитовой эволюции ключевым механизмом является перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием гранат-содержащей ассоциации (Литвин и др., 2019; Литвин, Кузюра, 2021). При этом неравновесный режим фракционной кристаллизации обеспечивает переход от ультрабазитовых перидотитов к базитовым эклогитам с породообразующими минералами Omph (омфацитом  $(Ca, \geq Na)(Mg, Fe)(Si, \geq Al)_2O_6)$ , Grt (гранатом  $(Ca, Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12})$  и *Сое* (коэситом SiO<sub>2</sub>).

Роль породообразующих минералов перидотитов и эклогитов первостепенна в генезисе алмазообразующих карбонат-силикат-углеродных расплавов верхней мантии. Вначале в реакциях СО2-метасоматоза минералов мантии образуются расплавы карбонатов Mg, Fe, Ca, Na, в которых растворяются те же породообразующие минералы мантии. В результате создаются полностью смесимые карбонат-силикатные расплавы. Как и карбонатные, карбонат-силикатные расплавы являются эффективными растворителями углерода, чем обеспечивается формирование алмазообразующих карбонат-силикат-углеродных расплавов. При этом в их силикатной составляющей сохраняется способность к выше упомянутым перитектическим реакциям как ортопироксена, так и оливина. Это обеспечивает ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующих расплавов, с которой связано образование перидотитовых и эклогитовых минеральных включений в



**Рис. 5.** Равновесная диаграмма сингенезиса алмаза и ассоциированных фаз базитовой системы эклогит–карбонат Carb\*–углерод C (= алмаз *D*) в ее политермическом сечении  $Ecl_{40}$ Carb\* $_{60}^{*}$  – *D* по данным эксперимента при 7.0 ГПа. Символы: РА – кривая растворимости алмаза, L – полностью смесимый карбонат-силикатный расплав, Ecl – эклогит, Mg-carb – Mg-карбонат, Carb\* – объединенный символ карбонатов Mg, Fe, Ca, Na для упрощения диаграммы, *Omph* – омфацит, *Grt* – гранат, *D* – алмаз.

алмазах, а также алмазоносных перидотитов и эклогитов среди ксенолитов в кимберлитах (Литвин и др., 2020).

Возможно предположить, что главное значение в алмазообразующих процессах кимберлитовой трубки Нюрбинская принадлежит базитовой карбонат-эклогитовой системе, так как среди сингенетических включений в массовых алмазах минералы эклогитового парагенезиса преобладают по сравнению с перидотитовыми (Специус и др., 2015; Коногорова и др., 2020). Данные о парагенных силикатных включениях для обоих алмазов образца "Матрешка" отсутствуют. Вместе с тем в центральной части алмаза-включения рентгеновским методом установлено присутствие включенных фаз, природа которых не идентифицирована (Коногорова и др., 2020). Таким образом, возможность генезиса алмаза "Матрешка" в ультрабазитовой карбонат-перидотитовой системе не может быть исключена. Однако физико-химические механизмы генезиса в обоих случаях подобны, поэтому целесообразно подробно рассмотреть относительно более простой и вероятный вариант карбонат-эклогит-углеродной ростовой среды. Ниже приведена также необходимая информация для карбонат-перидотит-углеродной системы, которая может быть использована при

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

получении необходимых минералогических до-казательств.

На рис. 5 – фазовые отношения при плавлении системы эклогит (Ecl)-карбонат (Carb\*)алмаз (D) в ее политермическом сечении  $Ecl_{40}$ Carb $_{60}^{*}$  — *D*, исследованные в эксперименте при 7.0 ГПа (Litvin, 2017). Кривая РА характеризует равновесную растворимость алмаза в полностью смесимых эклогит-карбонатных расплавах. Фазовая диаграмма иллюстрирует совместную кристаллизацию алмазов и силикатных минералов, чем обеспечивается обрастание алмазами минералов, оказавшихся с ними в контакте, и в итоге их захват как парагенных включений. При этом захват парагенных включений карбонатных минералов может происходить только на солидусе алмазообразующей системы, где они кристаллизуются в самостоятельные твердые фазы. Этим объясняется их относительная редкость среди включений в природных алмазах. С другой стороны, исключительно редки включения карбонатных и карбонат-силикатных расплавов, которые не создают из-за пониженной вязкости достаточное сопротивление растущим алмазам и легко отжимаются их гранями. Эти процессы влияют на соотношение силикатных и карбонатных пара-


**Рис. 6.**  $P-T-N_c$ -диаграмма пересыщения углерода в расплаве-растворителе с проекцией на *PT*-плоскость (*P* – давление, *T* – температура,  $N_c$  – растворимость углерода в обобщенном расплаве-растворителе). Термодинамиечески стабильные и метастабильные (но кинетически устойчивые) фазы алмаза и графита участвуют в формировании расплавов-растворов углерода, которые могут быть как лабильно (заштриховано), так и метастабильно пересыщенными по отношению к алмазу и графиту. Условные обозначения:  $(ab) - PTN_c$ -кривые растворимости алмаза и графита совпадают в условиях равновесной границы алмаз-графит, показанной в проекции (*a'b'*) на граничную *PT*-плоскость; (*abml*), (*abfise*) – поверхности растворимости стабильного графита; (*cdhg*) – граница между областями лабильных (*abdrpc)* – поверхности сабильных (*abmlgcdh*) пересыщений к алмазу; (*efkj*) – граница между областями лабильных (*absilgcdh*) и метастабильных (*abclicefter*), (*c'd'*) – проекции соответствующих границ (*ab*), (*ef*), (*cd*). Соответственно, ОМП и ОЛП – области метастабильных и лабильных пересыщений.

генных включений в природных алмазах. Поэтому соотношение минеральных включений в алмазах может использоваться для качественной, но не количественной оценки химического состава алмазообразующих сред.

Подобные фазовые отношения характерны и для системы перидотит-карбонат Carb\*-углерод C (= алмаз D) при 7 ГПа в интервале 1400-2000°С (Litvin, 2017). При этом последовательность образования алмаз-содержащих фазовых полей при кристаллизации материнских расплавов следующая: L + D, L + Ol + D, L + Ol + Opx + D, L + Ol + Opx + Grt + D, L + Ol + Opx + Grt + Cpx + D,  $L + Ol + Opx + Grt + Cpx + Carb^* + D, Ol + Opx +$  $+ Grt + Cpx + Carb^* + D.$  Здесь, как и в эклогиткарбонатитовой системе, реализуются требования критерия сингенезиса алмаза и парагенных включений к составам природных алмазообразующих сред, в соответствии с которыми такие среды должны обеспечивать совместное образование алмазов и парагенных минеральных включений, а также возможность захвата ксеногенных включений. По данным (Коногорова и др., 2020) в случае алмаза "Матрешка" среди включений в его основном алмазе и алмазе-включении обнаружены только парагенный метастабильный графит, кристаллизующийся из алмазообразующего расплава, и ксеногенный сульфид, расплав которого несмесим с алмазообразующим полностью смесимым карбонат-силикатным расплавом. Включения графита в ассоциации с сульфидами характерны и для массовых алмазов эклогитового парагенезиса.

Стимулы и механизмы генезиса алмазов. Алмаз и графит представлены в природе равновесными термодинамически стабильными модификациями и метастабильными, но кинетически устойчивыми формами (рис. 6). При этом равновесная растворимость стабильных фаз алмаза и графита в эффективных расплавах-растворителях (таких как расплавы металлов, сульфидов, карбонатов, некоторых силикатов, полностью смесимых кар-

бонат-силикатных и др.) одинакова только для *РТ*-условий кривой равновесия графит-алмаз (ab). В поле стабильности алмаза растворимость метастабильного графита (acprdb) выше, чем алмаза (almb), и разница их растворимостей увеличивается по мере повышения давления. Наоборот, в поле стабильности графита растворимость метастабильного алмаза (aestfb) выше, чем графита (anob), и разница их растворимостей увеличивается по мере понижения давления. Фазовая диаграмма (рис. 6), раскрывающая эти соотношения между стабильными и метастабильными фазами алмаза и графита, а также их растворами углерода, демонстрирует изменчивые стимулы при их росте и растворении (Литвин, Спивак, 2004; Litvin, 2017). Этими стимулами при кристаллизации алмазов в материнских средах являются концентрации углерода в пересыщенных растворах, тогда как при растворении алмазов – концентрации ненасыщенных углеродом карбонат-содержащих растворителей. Эти стимулы эффективны как для основного, так и включенного алмазов образца "Матрешка", а также алмазов массовой кристаллизации трубки Нюрбинская.

На рис. 6 граница равновесия алмаз-графит в PT-координатах изображена как (a'b'). В этих условиях и алмаз и графит стабильны, а их равновесные растворимости равны и изображены в *PTN<sub>c</sub>*-координатах как (ab). Если источником углерода является метастабильный графит, то при повышении давления сначала возникает область метастабильного пересыщения (abmlgcdh), которого недостаточно для самопроизвольной нуклеация алмазных зародышей. Однако при метастабильном пересыщении рост алмаза осуществим на затравочных кристаллах, что, - по экспериментальным данным, - сопровождается спонтанной кристаллизацией метастабильного, но кинетически устойчивого графита (Litvin, 2017). С дальнейшим повышением давления и возрастанием концентрации растворенного углерода создается область лабильного пересыщения (cdhgrp), Степень пересыщения углеродом лабильных растворов обеспечивает самопроизвольную массовую нуклеацию алмазных зародышей и процессы их роста, в результате которых лабильное пересыщение к алмазу может заметно понижаться вплоть до перехода в метастабильное. Таким образом, величина пересыщения к алмазу, как алмазообразующий стимул, в природных условиях не постоянна, она изменчива в зависимости от давления и температуры, а также влияния характера кристаллизационных процессов алмаза.

Температуры алмазообразующих очагов медленно понижаются из-за постоянного теплоотвода во вмещающие породы мантии. Этим поддерживается пересыщенное состояние растворенного углерода по отношению к алмазу в полностью

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

смесимых карбонат-силикатных расплавах. На рис. 7 представлена обобщенная диаграмма составов и источников вещества материнских расплавов алмазов и ассоциированных фаз (Литвин и др., 2020). В данной диаграмме согласованы результаты экспериментальных физико-химических исследований фазовых отношений при плавлении многокомпонентных многофазовых магматических и алмазообразующих систем верхней мантии с данными аналитического изучения химических и фазовых составов пород и минералов, генетически связанных с алмазами. Граничные малые тетраэдры на вершинах главного тетраэдра обозначают источники вещества парагенных компонентов, как главных перидотитовых, эклогитовых и карбонатных, так и примесных растворимых. Тетраэдр ксеногенных фаз, отнесенных к примесным фазам и компонентам, которые нерастворимы в материнских карбонат-силикат-углеродных расплавах, отделен условной границей полной жидкостной несмесимости (г.п.ж.н.) от диаграммы материнских расплавов. Символ углерода, как общего компонента всех граничных тетраэдров системы, вынесен за пределы диаграммы.

Физико-химическая ультрабазит-базитовая эволюция магматизма верхней мантии от перидотитпироксенитовых составов до эклогитовых становится возможной в режиме фракционной кристаллизации (ф.к.), благодаря перитектическим реакциям ортопироксена (для ультрабазитовых составов) и оливина (ключевое значение в ультрабазитбазитовом переходе). Компоненты перидотитовых и эклогитовых породообразующих минералов, растворяясь в расплавах Mg-Fe-Ca-Na-(±K)-карбонатов вместе с углеродом, создают материнские расплавы алмазов и ассоциированных фаз. Вместе с этим силикатные компоненты несут перитектические реакции ортопироксена и оливина, которые обеспечивают ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующих расплавов в режиме фракционной кристаллизации (ф.к.). Физико-химический раствор-расплавный механизм образования алмаза представляется единым для его кимберлитовых и лампроитовых месторождений. Выделены примесные растворимые компоненты, концентрация которых изменчива. Формирование их минеральных фаз также возможно в алмазообразующих расплавах, поэтому их включения в алмазах относятся к парагенным. Выделены также примесные нерастворимые компоненты, минералы и расплавы которых являются ксеногенными по отношению к алмазу; их образование из алмазообразующих расплавов невозможно, но проникновение в них не ограничивается.



**Рис.** 7. Обобщенная диаграмма-тетраэдр составов материнских расплавов алмазов и ассоциированных фаз (заштрихованная область). Условные обозначения: *Ol* – оливин, *Opx* – ортопироксен, *Cpx* – клинопироксен, P-*Grt* гранат перидотитового парагенезиса, *Omph* – омфацит, E-*Grt* – гранат эклогитового парагенезиса, *Crn* – корунд, *Ky* – кианит, *Coe* – коэсит, *Mag* – магнезит, *Arg* – арагонит, *Sid* – сидерит, – КБНА – концентрационный барьер нуклеации алмаза, г.п.ж.н. – граница полной жидкостной несмесимости, ф.к. – фракционная кристаллизация, направление которой обозначено стрелкой.

## ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА "МАТРЕШКА" НА ГЛУБИНАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Кристалломорфологические особенности основного алмаза и алмаза-включения образца "Матрешка", а также массовых алмазов трубки Нюрбинская совпадают: октаэдрический габитус, шпинелевое двойникование октаэдр-ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой, треугольные и канало-образные фигуры травления, включения графита и сульфида, природа дефектов и примесей. Для трубки Нюрбинская характерно преобладание алмазов-двойников над октаэдрическими и ромбододекаэдрическими монокристаллами, высокое содержание алмазов со скульптурами травления. Эти факты свидетельствуют, что уникальный образец "Матрешка" формировался одновременно и в тех же ростовых расплавах, что и множество алмазов массовой кристаллизации. Эти дефекты показательны для физико-химической эволюции его ростовой среды с переходами от роста к растворению. При этом о совместном росте основного алмаза и алмаза-включения свидетельствуют характерные рисунки поверхностной индукционной штриховки, зеркальное совпадение форм роста на поверхности полости основного и грани включенного, макровключения графита и сульфидов, примесные и структурные дефекты, однородные результаты лазерной люминесценции (Коногорова и др., 2020). Допущение, что изначально основной алмаз и алмаз-включение были частями единого кристалла, главная особенность которого в двойниковом сочленении областей послойного октаэдрического роста и волокнистой ромбододекаэдрической кристаллизации, является произвольным предположением (Fritsch, 2021).

Физические и кристалломорфологические данные для обоих алмазов образца "Матрешка" (Коногорова и др., 2020) свидетельствуют о сопоставимых давлении, температуре и времени их образования, а также об общем материнском расплаве, хотя его состав не обсуждается. Вместе с тем, минеральный состав ксенолитов пород верхней мантии в кимберлитах трубки Нюрбинская, как и сингенетические включения в алмазах свидетельствуют о преобладании базитовых эклогитов над ультрабазитовыми перидотитами (Специус и др., 2015). Показательны также для 46% алмазов включения графита, нередко в ассоциации с сульфидами, а также формы частичного растворения большинства алмазов.



Рис. 8. Экспериментальные образцы, иллюстрирующие кристаллизацию алмаза в карбонат-силикат-углеродных расплавах, а также происхождение парагенных и ксеногенных включений: (а, б) спонтанная кристаллизация в системе карбонат-силикат-углерод при 7.0 ГПа; (в) совместная кристаллизация алмаза D и метастабильного графита G (L –расплав); (г) несмесимые расплавы – карбонат-силикат-углеродные (серые) и шарообразные сульфидные (светлые) с поликристаллическим сростком алмазов (темным).

Как следует из анализа  $PTN_c$ -соотношений системы углерод-растворитель (рис. 6), величина пересыщения углеродом ростовых расплавов алмаза определяет плотность его нуклеации и массовой кристаллизации. Например, рис. 8а и 8б иллюстрируют достаточно высокую плотность спонтанной кристаллизации алмаза в (Mg–Fe– Ca–Na-карбонат)-эклогит-углеродных расплавах в эксперименте при 7 ГПа (Litvin, 2017). При понижении давления с приближением к границе алмаз-графит величина пересыщения к алмазу

массовой нуклеации и скорости роста кристаллов. Возможные *PT*-условия формирования алмазного образца "Матрешка" в ростовых расплавах трубки Нюрбинская (рис. 6) принадлежат к области границы (cd) между областями лабильных и метастабильных пересыщений. Об этом свидетельствуют включения спонтанных кристаллов парагенного метастабильного графита как в основном его алмазе, так и в алмазе-включении (Коногорова и др., 2020). Указанием на относитель-

понижается, что ведет к уменьшению плотности

но пониженные температуры формирования алмазного образца "Матрешка" могут служить невысокие модальные значения коэффициента поглощения полосы азотного В1-дефекта — 1367 см<sup>-1</sup> (Kriulina et al., 2010; Криулина и др., 2013).

Процессы нуклеации зародышей и роста основного и включенного алмазов образца "Матрешка" одновременны и совмещены с массовой кристаллизацией алмазов кимберлитового месторождения трубки Нюрбинская. Их общими материнскими средами являются карбонат-эклогитуглеродные расплавы, в которых одновременно с алмазами могут кристаллизоваться парагенные минералы, а ксеногенные – проникать в них. При этом парагенные и ксеногенные минеральные фазы могут одновременно (сингенетически) захватываются растущими алмазами как включения. Массовая нуклеация алмазов происходит в области лабильных пересыщений (рис. 6), последующая кристаллизация на возникших зародышах алмазов понижает пересыщение к алмазу до метастабильного. Как и в экспериментальных системах, время активной кристаллизации природных алмазов на ранних стадиях может соответствовать первым десяткам минут. При этом два кристалла становятся затравками для основного и включенного алмазов образца "Матрешка", занимая оптимальное взаимное расположение по отношению к алмазам массовой кристаллизации.

Важное значение имеет распределение кристаллизующихся алмазов вокруг затравочных кристаллов образца "Матрешка". При росте каждый массовый кристалл, как и алмазы образца "Матрешка", создают вокруг себя своеобразный ореол понижаюшейся концентрации углерода в карбонат-эклогит-углеродном растворе. На внешней границе такого ореола концентрация углерода в расплаве может какое-то время сохранятся исходной, если она достаточно удалена от ореолов со-кристаллизующихся алмазов. Этим может создаваться эффективная конфигурация исходных метастабильно пересыщенных растворов углерода в контакте с ореолами растущих основного алмаза и алмаза-включения образца "Матрешки". Эта конфигурация должна соответствовать форме основного алмаза, чем обеспечивается его непрерывный рост до полного завершения.

Вероятно, в начальной стадии на затравке основного алмаза быстро разрастаются грани узкой поверхности 4.8 × 2.8 мм с последующими поворотами к началу торцевого роста граней четырех боковых поверхностей – двух 4.8 × 4.9 и двух 2.8 × × 4.9 мм вокруг формирующейся полости. Одновременно происходит рост алмазной затравкивключения из прилегающего материнского расплава, чем создается полость в основном алмазе, который не получает достаточной подпитки изнутри. Этот же "внутренний" расплав прилегает и к основному алмазу со стороны внутренней полости, чем обеспечивается небольшое его подрастание изнутри. Немаловажно, что при этом опережающий торцевой рост основного кристалла блокирует боковой рост алмаза-включения, определяя его уплощенную форму с размерами в сечении 1.9 × × 0.5 мм. В дальнейшем пересыщенный углеродом расплав на фронте роста поддерживает торцевой рост основного алмаза только в длину до 4.9 мм. Одновременно из того же расплава растет в длину и алмаз-включение до 2.1 мм.

Закрытая полость, в которой оказывается алмаз-включение в окружении материнского карбонат-эклогитового расплава, создается заключительным формированием в основном алмазе граней второй "герметизирующей" узкой поверхности 4.8 × 2.8 мм. В дальнейшем слабо пересыщенная к алмазу метастабильная концентрация растворенного углерода с понижением температуры уменьшается до насыщенной на солидусе ростовой системы. Благодаря теплоотводу во вмещающие породы происходит полное затвердевание алмазоносного очага в геотермальном режиме верхней мантии.

Немаловажно, что на этапе массовой нуклеации и роста кристаллов алмаза в очагах карбонат-силикат-углеродных расплавов с захватом парагенных и ксеногенных включений могут формироваться преимущественно плоскогранные кристаллы алмаза. Рост основного и включенного алмазов образца "Матрешка" в метастабильно пересыщенных карбонат-эклогит-углеродных расплавах (как и массовая кристаллизация алмазов трубки Нюрбинская) сопровождается образованием парагенных включений метастабильного графита, который кристаллизуется совместно с алмазом (рис. 8в), как и ксеногенных включений сульфидных расплавов. Рис. 8г иллюстрирует эффект жидкостной несмесимости полностью смесимых карбонатсиликатных расплавов с сульфидными, что свидетельствует о ксеногенной природе сульфидных включений по отношению к алмазообразующим карбонат-силикат-углеродным расплавам.

В случае образца "Матрешка", в закрытой полости основного алмаза затвердевший материнский карбонат-эклогит-углеродный расплав, окружающий алмаз-включение, рассыпается на несмесимые твердые карбонаты Mg, Fe, Ca и Na, силикаты омфацит, гранат и оксид Si (коэсит), а также метастабильный микрозернистый графит. В этих условиях алмаз термодинамически стабилен (возможный интервал давления 4.5–7.5 ГПа) при температурах, соответствующих геотерме на глубинах 150–250 км. При этом грани основного алмаза, как и его внутренней полости, а также алмаза-включения остаются плоскими с сохранением ростовой морфологии. Сквозные отверстия отсутствуют.

# ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЧАСТИЧНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛМАЗА "МАТРЕШКА" ПРИ ПОДЪЕМЕ НА ГЛУБИНЫ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Через десятки миллионов лет в областях консолидированных алмазоносных очагов верхней мантии активизируется кимберлитовый магматизм в форме подвижных восходящих высокотемпературных потоков кимберлитовых расплавов. В составе первичной кимберлитовой магмы, как продукта метасоматического взаимодействия глубинного сверхкритического CO<sub>2</sub>-флюида с породообразующими минералами вмещающей мантии, преобладают силикатные и карбонатные компоненты Mg, Fe и Ca. Встречая консолидированный алмазоносный карбонат-силикат-углеродный очаг, кимберлитовый поток разрушает его, проникает в него, частично расплавляет твердое материнское вещество и ассимилирует его вместе с алмазами. Дальнейшее его восхождение сопровождается захватом ксенолитов вмещающих пород верхней мантии и земной коры.

После проникновения высокотемпературной кимберлитовой магмы в алмазообразующий очаг грани поверхности основного алмаза образца "Матрешка" подвергаются активному физикохимическому воздействию высокотемпературных карбонат-содержащих кимберлитовых и ассимилированных алмазоносных расплавов, которые являются эффективными растворителями алмаза (Литвин и др., 2018). При подъеме в *РТ*-условиях за пределами материнского очага алмаз становится термодинамически метастабильной, но кинетически устойчивой фазой. При этом его растворимость в карбонатных и карбонат-силикатных расплавах становится выше, чем стабильного графита в этих условиях, а разность их растворимостей увеличивается с понижением давления (рис. 6).

Внешние грани основного алмаза образца "Матрешка", как и алмазов массовой кристаллизации, при контактах с расплавленным карбонатсиликатным кимберлитовым и ассимилированным веществом начинают подвергаться кратковременным травлению и растворению в разрушенных алмазообразующих очагах. Процессы растворения продолжаются и усиливаются как при дальнейшем подъеме, сопровождаемом понижением давления, так и при формировании и постепенном затвердевании кумулятивного частично расплавленного кимберлитового очага на глубинах земной коры. Драматическим событием кимберлитового транспорта является разложение карбонатов Mg (магнезита) и Fe (сидерита) на оксиды и сверхкритическую  $CO_2$  при понижении давления до 2.6 и 0.4 ГПа в интервале температур 800–1550, что сопровождается С–О–Н-флюидизацией кимберлитовых и ассимилированных расплавов (Литвин и др., 2018). В этих условиях арагонит превращается в кальцит, который устойчив вплоть до затвердевания кимберлитов в трубках взрыва.

Между тем, иной физико-химический сценарий реализуется внутри полости основного алмаза образца "Матрешка". При прогревании кимберлитовой магмой разрушенного алмазоносного очага на глубинах верхней мантии консолидированные фазы алмазообразующей карбонат-силикат-углеродной материнской среды плавятся, возрождая карбонат-эклогит-углеродные расплавы. Однако первоначально концентрация растворенного углерода в них не насыщена к алмазу. Это связано с тем, что в эпизоде полного затвердевания алмазообразующего очага растворимость углерода минимальна на солидусе материнской системы. Высокотемпературная кимберлитовая магма прогревает материнское вещество в полости основного алмаза до температур выше солидусной. Поэтому "возродившийся" материнский ненасыщенный к алмазу расплав в контакте с алмазом-включением и внутренними поверхностями основного алмаза осуществляет травление/растворение их поверхностей, стремясь к состоянию полного насыщения по отношению к алмазу в этих РТ-условиях. Этот процесс может продолжаться и в условиях дальнейшего подъема на глубины земной коры после перехода алмаза в метастабильное состояние. При этом давление внутри полости основного алмаза сохраняется высоким, тогда как на его поверхности оно стремительно понижается по мере продвижения кимберлитовой магмы к глубинам земной коры.

Важное изменение в основном алмазе образца "Матрешка" в условиях подъема из верхней мантии на глубины земной коры обусловлено возрастанием разности между внутренним давлением в его полости и внешним на его поверхности. В условиях алмазообразующего очага верхней мантии значения этих давлений должны совпадать (в пределах 4.5–7.5 ГПа). В условиях кимберлитового транспорта на глубины земной коры в закрытой полости основного образца оно продолжает сохраняться относительно высоким, близким к начальному уровню. Однако, на внешней поверхности основного алмаза давление стремительно уменьшается при транспорте вплоть до значения 0.01-0.02 ГПа при формировании кумулятивного очага на глубине земной коры. В результате напряжение изнутри полости возрастает, а внутреннее давление сильно-сжатого, высокотемпературного и маловязкого полностью смесимого карбонат-силикат-углеродного расплава на по-

верхность внутренней полости основного алмаза значительно возрастает в отсутствие внешней механической поддержки. Наименее прочные места локализованы в областях двойниковых швов. по которым срастаются субиндивиды основного алмаза. В этих ослабленных зонах происходит взрывоподобное продавливание конусообразных отверстий, размеры которых расширяются от 0.1 мм в полости до 0.4 мм при выходе на поверхность. В условиях генерации существенной разницы давлений происходит стремительный выброс жидкой материнской срелы из полости. а также твердых частиц омфацита и граната размерами менее 0.1 мм, если они успели образоваться. В результате отверстия в основном алмазе образца "Матрешка" сделали доступной его полость с алмазомвключением для С-О-Н-содержащих кимберлитовх расплавов, сжатых газов, маловязких карбонат-силикатных расплавов и водных растворов, а также твердых частиц размером менее 0.1 мм в условиях кумулятивных очагов и кимберлитовых трубок взрыва. Конусообразная форма каналов в основном алмазе и их неровные внутренние поверхности свидетельствуют о механическом их формировании, направленном изнутри полости. До образования сквозных отверстий в полости сохранялся сильно сжатый материнский карбонат-эклогит-углеродный расплав, насыщенный углеродом, растворение поверхности полости основного алмаза и поверхности алмаза-включения было маловероятным. Такая возможность возникла в условиях кумулятивных очагов флюидизированных карбонат-содержащих кимберлитовых и ассимилированных расплавов.

На глубинах земной коры, встретив препятствие в виде прочной кровли. кимберлитовые магмы с алмазоносным веществом, мантийными и коровыми породами формируют стационарные кумулятивные очаги. В зависимости от времени затвердевания флюидизированных частичных расплавов кумулятивных очагов может происходить небольшое или даже полное растворение метастабильных алмазов в Са-Na-карбонатных и карбонат-кимберлитовых расплавах (Литвин и др., 2018). Происходит также выделение растворенных в кимберлитовых расплавах С-О-Н-компонентов в самостоятельную сильно сжатую сверхкритическую газово-флюидную фазу, давление в которой нарастает по мере затвердевания кумулятивного очага. Это инициирует "флюидное бурение" кровли очага и приводит к взрывному формированию в кровле конусообразной полости к поверхности Земли. Под воздействием возникшего перепада давления эта полость-"трубка" быстро заполняется кимберлитовым и ассимилированным веществом кумулятивного очага. В дальнейшем - заключительное формирование алмазного месторождения в кимберлитовой трубке взрыва.

После взрывного формирования трубки Нюрбинская происходит продолжительное уплотнение алмазоносного карбонат-содержащего кимберлитового и ассимилированного вещества в месторожлении алмазов с воздействием атмосферных и гидротермальных факторов. Свидетельством этих процессов является барит, минерал сернокислого бария BaSO<sub>4</sub>, которым практически полностью заполнено одно из отверстий основного алмаза "Матрешка", а во втором отверстии имеется небольшой фрагмент на стенке канала (рис. 2), Барит отличается высокой плотностью 4.5 г/см<sup>3</sup> и твердостью 3-3.5, практически нерастворим в воде (Бетехтин, 1956; Frve, 1981). Встречается в зернистых. пластинчатых или землистых агрегатах. Цвет белый или серый, красный (из-за окиси железа), желтый иди бурый (из-за гидроокислов железа). Обычен в гидротермальных месторождениях, встречается в осадочных оксидных и карбонатных рудах. Таким образом, вероятно, что барит, увлекаемый жидкой водосодержащей струей, мог извне проникать в сужающееся отверстие к полости основного алмаза "Матрешка". Однако он был остановлен на границе полости с отверстием 0.1 мм из-за особенностей его зернистого строения. Вероятно, фрагмент барита во втором отверстии был прижат к неровной поверхности внутри отверстия при продвижении в направлении полости.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возраст кимберлитовой трубки Нюрбинская по многочисленным радиологическим исследованиям изменчив в пределах 332—449 млн лет, а по преобладающим датировкам 360—370 млн лет (Серебряков и др., 2019). Это совпадает с изотопной датировкой 363—364 млн лет (Томшин, 2017) и может быть отнесено к эпохе раннего Девона ко времени интеграции суперконтинента Пангея (Божко, 2019). Возраст алмаза "Матрешка" оценивается в 800 млн лет (Quick, 2019).

Формирование алмазного образца "Матрешка" в алмазообразующем очаге верхней мантии является уникальным эпизодом массовой кристаллизации алмазов кимберлитовой трубки Нюрбинская в полностью смесимых карбонатэклогитовых расплавах, пересыщенных растворенным углеродом. При этом на основании экспериментальных данных скорости роста основного алмаза и алмаза-включения сопоставимы со скоростями массовой кристаллизации алмазов, их продолжительность может быть оценена в первые десятки минут в условиях, близким к изотермическим, что наиболее вероятно для природных алмазообразующих очагов. Уровень пересыщения углеродом материнских карбонат-силикатуглеродных расплавов определяется областью кинетической границы между областями лабильного и метастабильного пересыщений на рис. 6.

В условиях массовой кристаллизации алмазов существенное значение приобретает образование ореола пересыщенного состояния вокруг каждого алмазного зародыша и затем растущего кристалла. Два близко растущих кристалла используют совместно углерод раствора, расположенного между ними. Чем ближе они расположены друг к другу, тем быстрее их рост, после завершения которого между ними оказывается насыщенный раствор. На относительно удаленном расстоянии сначала вокруг каждого алмаза образуется ореол, а между ореолами – промежуточная зона с исходным пересыщением углерода. Существование этой зоны зависит от времени, в течение которого растущие кристаллы смогут использовать ее пересыщенный углерод, расширив, таким образом, свои ореолы. Вероятно, что в случае основного алмаза образца "Матрешка" промежуточные зоны между ореолами его основного алмаза и соседних "массовых" алмазов приобрели объемную конфигурацию будущего основного алмаза. Такая конфигурация метастабильно пересыщенных расплавов-растворов углерода могла контролировать непрерывный рост граней первой ограничительной поверхности основного алмаза, повороты и рост граней четырех боковых поверхностей, а также последние повороты и рост граней второй ограничительной поверхности. При этом торцевой рост в длину граней мог непрерывно продвигать их ореолы пересыщенного состояния в направлении роста. В случае алмаза-затравки промежуточная зона пересыщенного состояния между его ореолом пересыщенного состояния и ореолами пересыщенного состояния растущего основного алмаза со стороны полости не образовывалась. Поэтому для алмазазатравки складывалась ситуация, когда он мог расти в основном в длину вместе с основным алмазом в направлении зоны пересыщенного расплава, пока пересыщенный углерод не был исчерпан при росте второй ограничительной поверхности основного алмаза.

Габитус основного алмаза и алмаза-включения образца "Матрешка" октаэдрический. Это уплощенные шпинелевые двойники. О совместном росте основного алмаза со стороны полости и алмаза-включения свидетельствуют сходные по конфигурации и размерам зеркально расположенные скульптуры роста в полости основного алмаза и на грани алмаза-включения (Коногорова и др., 2020). В результате частичного растворения октаэдрические формы основного алмаза и алмаза-включения были изменены в октаэдрододекаэдроидные.

Двойники срастания алмазов как плоскогранные, так и частично или полностью растворенные с поверхности кривогранные встречаются в кимберлитовых трубках достаточно часто. Обнаружилось, что уплощенная форма двойников природных алмазов трубки Нюрбинская является характерной их особенностью, причем чаще скольжение рассматривается как конкурирующий механизм деформации алмазов. Причиной двойникования является корпоративное смещение атомов вдоль их сетки для грани, растущей в области двойниковой границы. Энергетическое напряжение при смещении большого количества атомов оценивается как значительное. Двойникование объясняется согласованным движением дислокаций. Скольжение же может развиваться независимо в разных участках кристалла. Появление двойниковой границы между субиндивидуумами одного алмаза может быть следствием незначительной дезориентации их атомов.

Однородные по химическому составу кристаллы основного алмаза образца "Матрешка" представляют собой закономерные нормальные двойниковые срастания определенной кристаллографической ориентации, которые связаны между собой плоскостями двойникования как плоскостями симметрии. Таким образом, плоскости симметрии являются главными элементами двойникования, которое реализованы также в алмазах массовой кристаллизации трубки Нюрбинская. Рост основного алмаза с полостью на поворотах его ограняющих двойниковых индивидуумов контролируется коленчатым механизмом двойникования. При этом срастания двух субиндивидов расположены под определенным углом наклона. Это соответствует конфигурации пересыщенного состояния карбонат-эклогит-углеродных расплавов-растворов в направлении роста. Таким образом, реализуется полисинтетический двойниковый механизм срастания, что связано с определяющим торцевым ростом монокристаллического алмаза с полостью в направлениях узких боковых поверхностей октаэдрических граней. Если к нормальным относятся кристаллы, которые срослись по плоскости двойникования, то к полисинтетическим - кристаллы, в которых чередуются взаимно параллельное срастание двух индивидов с также взаимно параллельным, но с относительным поворотом на 180°. Процесс двойникования является эффективным механизмом роста кристаллов с постоянно изменяющейся формой. В случае октаэдрических кристаллов наиболее распространенные двойники формируются по шпинелевому закону двойникования (Бокий, 1971), когда возникающая двойная ось перпендикулярна двойниковой плоскости, параллельной октаэдрическим граням субиндивидов.

Двойниковым кристаллом является и уплощенный алмаз-включение образца "Матрешка". Однако его рост происходил из единого зародыша с развитием пирамид роста, формирующих плоскогранную октаэдрическую огранку, так как рост кристалла осуществлялся в направлении ограничивающих его граней. В основном его рост подобен формированию двойниковых алмазов массовой кристаллизации с определенным ограничительным воздействием совместно растущего основного кристалла.

В результате выполненных исследований выясняется, что подготовка и осуществление ростовых процессов основного алмаза и алмаза-включения образца "Матрешка", определившие его кристалломорфологические и физические свойства, связаны с этапами физико-геохимической генерации ростовых сред для множества кристаллов кимберлитовой трубки Нюрбинская и массовой кристаллизации алмазов совместно с парагенными минералами включений. Также показано, что процессы травления и растворения как основного алмаза, так и алмаза-включения происходили на этапах захвата, ассимиляции и транспорта алмазоносного вещества, включая образец "Матрешка", восходящими потоками кимберлитовых магм, а также формирования и затвердевания кумулятивного очага на глубинах земной коры. В условиях кимберлитового транспорта и возросшего перепада давлений между закрытой полостью в основном алмазе и его поверхностью произошло локальное взрывообразное разрушение, направленное из полости, с формированием двух конусообразных сквозных отверстий. Этим в кумулятивном очаге был обеспечен доступ карбонат-содержащих кимберлитовых расплавов-растворителей к термодинамически метастабильным основному алмазу со стороны полости, а также к поверхности алмаза-включения. Этап образования месторождения алмазов начинался с газово-флюидного бурения кровли кумулятивного очага и завершался взрывным перемешением алмазоносных пород с образцом "Матрешка" из очага в образованную в результате кимберлитовую трубку взрыва. С развитием гидротермальной активности в алмазоносной трубке Нюрбинская конусообразные сквозные отверстия в основном алмазе образца "Матрешка" были полностью или частично заполнены осадочным минералом баритом.

# ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Алмазный образец "Матрешка" состоит из основного монокристаллического алмаза с внутренней полостью, в которой свободно перемещается незакрепленный алмаз-включение. Этот уникальный образец обнаружен в августе 2019 г. сотрудниками АК АЛРОСА среди алмазов массо-

вой кристаллизации в кимберлитовом и ассимилированном алмазоносном веществе трубки Нюрбинская Накынского кимберлитового поля (Якутия, Россия). Кристалломорфологические и физические исследования основного и включенного алмазов "Матрешка" (Коногорова и др., 2020) свидетельствуют об их близком подобии, как и подобии с алмазами массовой кристаллизации трубки Нюрбинская, возраст которой около 360-370 млн лет (при возрасте алмаза "Матрешка" около 800 млн лет). Оба алмаза образиа "Матрешка" являются уплощенными шпинелевыми двойниками переходной формы октаэдр-додекаэдроид, образовавшейся в процессах роста и растворения, что характерно и для алмазов массовой кристаллизации.

Происхождение алмазного образца "Матрешка" раскрывается на основе мантийно-карбонатитовой теории формирования природных алмазов и ассоциированных парагенных и ксеногенных минеральных фаз (Litvin, 2017). При этом его генетический сценарий охватывает главные эпизоды в происхождении кимберлитовых месторождений алмаза, в том числе и для трубки Нюрбинская. К этим эпизодам относятся становление алмазообразующего карбонат-силикат-углеродного очага на глубинах верхней мантии, затем массовая нуклеация и кристаллизация в очаге плоскогранных алмазов. Закрытая полость образца "Матрешка" была заполнена алмазообразующим карбонат-эклогит-углеродным расплавом, а после его полного затвердевания - карбонатами Mg, Fe, Ca и Na, силикатами омфацитом, гранатом и оксидом Si (коэсит), а также метастабильным микрозернистым графитом и сульфидами. Через миллионы лет осуществляется достаточно быстрый кимберлитовый захват в консолидированном алмазоносном очаге и транспорт карбонат-содержащего вещества с алмазами на глубины земной коры. При этом алмазообразующее вещество в полости алмаза "Матрешка" расплавляется, что сопровождается частичным растворением алмазов, включая основной алмаз и алмаз-включение образца "Матрешка". Понижение давления при транспорте ведет к инконгруэнтному разложению карбонатов Mg и Fe на оксиды и CO<sub>2</sub> с C-O-Hфлюидизацией кимберлитовой магмы и ассимилированного вещества. В случае образца "Матрешка", в условиях значительного перепада давления между полостью ее основного алмаза и его поверхностью взрывоподобно образуются два сквозных отверстия шириной от 0.1 до 0.4 мм. Это сопровождается выбросом материнского расплава из полости, в которую проникает С-О-Нфлюидсодержащий кимберлитовый расплав. Частичное растворение алмазов продолжается при формировании на глубинах земной коры кумулятивного кимберлитового очага. Затвердевание очага сопровождается растворением алмазов, а также постепенным выделением сильно сжатой С–О–Н-флюидной фазы с возрастающим внутренним давлением. Заключительными эпизодами являются "флюидное бурение" кровли кумулятивного очага, взрывное образование объемной конусообразной трубки и стремительное заполнение ее кимберлитовым и ассимилированным алмазоносным веществом. При формировании кимберлитовой трубки Нюрбинская на алмазоносное вещество воздействуют гидротермальные агенты, с чем связано проникновение осадочного минерала барита BaSO<sub>4</sub>, в сквозные отверстия основного алмаза "Матрешка".

Исследование выполнено в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН при финансовой поддержке по теме FMUF-2022-0001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бескрованов В.В. (2022) О возможном механизме образования алмаза-матрешки. В кн.: Геология и минеральносырьевые ресурсы северо-востока России. Якутск, Сев.вост. федеральн. ун-т. им. М.К. Аммосова, с. 283-286.

Бетехтин А.Г. (1956) Курс минералогии. М., Издательство литературы по геологии. 559 с.

Божко Н.А. (2019) Алмазоноснй магматизм в суперконтинентальных циклах. *Руды и металлы*. (3), 22-27.

Бокий Г.Б. (1971) Кристаллохимия. М.: Изд. Наука. 400 с.

Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И. (1965) Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>. *Геохимия*. (6), 543-552.

Галимов Э.М. (1968) *Геохимия стабильных изотопов уг*лерода. М.: Изд. Недра, 226 с.

Коногорова Д.В., Ковальчук О.Е., Бардухинов Л.Д. (2020) Уникальный алмаз из трубки Нюрбинская (Ныкынское кимберлитовое поле, Западная Якутия, Россия. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. **25**(2), 45-55.

Криулина Г.Ю., Гаранин В.К., Самосоров Г.Г. (2013) Прогнозирование качества алмазного сырья в месторождениях различного петрохимического типа. Известия высших учебных заведений. *Геология и разведка*. (6), 25-32.

Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 312 с.

Литвин Ю.А., Спивак А.В. (2004) Рост кристаллов алмаза при 5.5—8.5 ГПа в карбонат-углеродных расплавах-растворах, химических аналогах природных алмазообразующих сред. *Материаловедение*. **3**(84), 27-34.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеитдиопсид-гранат-С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. *Геохимия*. **66**(9), 771-798. Litvin Yu.A., Kuzyura A.V. (2021) Peritectic reaction of olivine in the olivine–diopside–jadeite–garnet–(C-O-H)system at 6 GPa as the key mechanism of the magmatism in the upper-mantle. *Geochem. Int.* **59**(9), 813-839.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019) Гранатизаиия оливина в системе оливин–диопсид–жадеит: роль в ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа). *Геохимия.* **64**(10), 1026-1046.

Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Limanov E.V. (2019) The role of garnetization of olivine in the olivine-diopside-jadeite system in the ultramafic-mafic evolution of upper-mantle magmatism (experiment at 6 GPa). *Geochem. Int.* **57**(10), 1045-1065.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Варламов Д.А., Бовкун А.В., Спивак А.В., Гаранин В.К. (2018) Взаимодействие кимберлитовой магмы с алмазами при подъеме из верхней мантии в земную кору. *Геохимия*. (9), 848-868.

Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Varlamov D.A., Bovkun A.V., Spivak A.V., Garanin V.K. (2018) Interaction of kimberlite magma with diamonds upon uplift from the upper mantle to the Earth's crust. *Geochem. Int.* **56**(9), 881-900.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. *Геохимия*. **65**(3), 209-236.

Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Varlamov D.A., Limanov E.V., Garanin V.K. (2020) Genesis of diamondiferous rocks from upper-mantle xenoliths in kimberlites. *Geochem. Int.* **58**(3), 245-270.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия*. (10), 873-892.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016) Fundamentals of the mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **54**(10), 839-857.

Серебряков Е.В., Гладков А.С., Кошкаров Д.А. (2019) Трехмерные структурно-вещественные модели формирования кимберлитовых трубок Нюрбинская и Ботуобинская (Якутская алмазоносная провинция, Россия). *Геодинамика и тектонофизика*. **10**(40), 899-920.

Специус З.В., Богуш И.Н., Ковальчук О.Е. (2015) ИКкартирование алмазных пластин из ксенолитов эклогитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия): генетические следствия. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 442-454.

Томшин М.Д., Похиленко Н.П., Тарских Е.В. (2017) Морфология кимберлитовой трубки Нюрбинская и ее взаимоотношение с долеритовой дайкой. ДАН. 477(5), 600-603.

Fritsch E. (2021) Revealing the formation secrets of the Matryoshka diamond. *The J. Gemmology.* **37**(5), 528-533.

Frye K., Editor (1981) *Encyclopedia of Earth Sciences*, Volume IVB "The Encyclopedia of Mineralogy". Stroutsburg, Pennsylvania, Hutchinson Ross Publishing Company.

Irving A.J., Wyllie P.J. (1975) Subsolidus and melting relations for calcite, magnesite and the join  $CaCO_3-MgCO_3$  to 36 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 35-53.

Javoy M., Pineau F., Delorme H. 1984) Carbon and nitrogen in the mantle. *Chem. Geol.* 57, 41-62.

Kammerling R.C., Koivula J.I., Johnson M.I., Fritsch E. (Eds.) (1995) Gem News: Diamonds with mobile diamond inclusions. *Gems and Gemology*. **31**(3), 204-205.

Kriulina G.Yu., Vasiliev E.A., Garanin V.K. (2010) Structural defects in diamonds of the Arkhangelsk and Yakut diamond-bearing provinces. In: *Collection of publications on the results of the III and IV annual scientific readings named after G/P/Kudryavtseva*. Institute of applied mineralogy, p. 93-103.

Litvin Yu.A. (2007) High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (E. Ohtani, Ed.). Geol. Soc. Am. Sp. Paper 121, 83-103.

Litvin Yu.A. (2017) Genesis of Diamonds and Associated Phases. Springer. XIV + 137 p.

MacGregor I.D., Carter J.L. (1970) The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor Mine, South Africa. *Phys. Earth Planet. Interiors.* (3), 391-397.

Perchuk L.L., Ryabchikov I.D. (1983) Experimental modelling of some hydrothermal reactions in kimberlitic magma at 12.5 kbar. In: *Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal Reactions,* Ed. by S. Somia, p. 259-279.

Quick D. (2019) World-first "Matryoshka diamond" found in Russia. *New Atlas*, accessed 15 December 2020.

Renfro N., Koivula J.I. (2020) Diamond with mobile green diamond inclusion (p. 141). In: G@ G Micro-World (Renfro N., Ed.). *Gems and Gemology*. **56**(1), 140-147.

Ringwood A.E. (1975) Composition and Petrology of the Earth's Mantle. N.Y.: McGraw-Hill, 618 p.

Weidner J.R. (1972) Equilibria in the system Fe–C–O; Part I. Siderite-magnetite-carbon-vapor equilibrium from 500 to 10000 bars. *Amer. J. Sci.* **272**, 735-751.

# КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УНИКАЛЬНОЙ ФОРМЫ АЛМАЗА "МАТРЕШКА" – ЭФФЕКТ ЗАХВАТА АЛМАЗНОГО ВКЛЮЧЕНИЯ ДВОЙНИКОМ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

© 2023 г. А. Д. Павлушин<sup>а,</sup> \*, Д. В. Коногорова<sup>b,</sup> \*\*

<sup>а</sup>ФГБУН Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, пр. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия <sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,

Ленинские горы, Москва, 119991 Россия \*e-mail: pavlushin@diamond.ysn.ru \*\*e-mail: diana-96perm@mail.ru Поступила в редакцию 30.07.2022 г. После доработки 08.10.2022 г. Принята к публикации 20.10.2022 г.

Необычная форма алмаза "Матрешка" в виде футлярообразного кристалла с полостью содержащей свободно перемещающийся в ней кристаллик алмаза привлекла внимание исследователей парадоксальным для мантийного минерала вопросом возникновения, что вызвало оживленные обсуждения и многократные попытки объяснить природу его уникальной формы. Комплексный минералогический и кристаллографический анализ необычного образца и подобных ему находок позволяет утверждать, что его образование является следствием взаимной дезориентации кристаллов во время роста и наличием двойникового срастания между субиндивидами алмаза образующими ядро, и футляр алмаза "Матрешка". Плоскости двойникования (111) в контактирующих кристаллах ядра и футляра в период одновременного роста находились в субперпендикулярном положении друг к другу. Захваченный алмаз, представляющий внутреннее ядро препятствовал нормальному развитию алмаза ставшего футляром. Футляр алмаза быстро разрастался вдоль собственной двойниковой границы, постоянно генерирующей новые слои роста, что способствовало в ходе метрического отбора его замыканию вокруг захваченного более мелкого двойникового сростка кристаллов. Анализ аналогичных форм кристаллов алмаза из тр. Нюрбинская и других регионов Мира подтверждает онтогеническую модель их образования как последствия захвата включений алмаза препятствующих ускоренному росту закономерных сростков кристаллов по шпинелевому закону в направлении двойниковой границы.

**Ключевые слова:** алмаз "Матрешка", включение алмаза, двойник, кристаллогенезис, кристалломорфология, футлярообразный кристалл

DOI: 10.31857/S001675252303010X, EDN: METAAK

## введение

Алмаз "Матрешка", обнаруженный в 2019 г. в якутской кимберлитовой трубке Нюрбинская на горно-обогатительном комбинате АК "АЛРОСА", получил мировую известность как уникальный случай нахождения кристалла алмаза в полости другого более крупного индивида по принципу строения русской деревянной игрушки.

Секрет образования алмаза "Матрешка" может быть раскрыт с помощью тщательного изучения особенностей его кристалломорфологии и онтогенического анализа и причин их возникновения. Осталась незавершенной логическая цепь выводов, связанная с итогами изучения морфологии этого кристалла в предыдущих исследованиях (Quick, 2019; Коногорова и др., 2019; Wang et al., 2020; Fritsch, 2021; Павлушин и др., 2021; Бескрованов, 2022). Спорные моменты заключаются в том, что предположение о ранее существовавшей в алмазе волокнистой (Quick, 2019; Wang et al., 2020; Fritsch, 2021) или скелетной (Бескрованов, 2022) промежуточной зоны роста между ядром и футляром осталось не подкрепленным фактическими наблюдениями. Кроме того, отмечено, что на внутренней поверхности полости и находящемся в нем кристалле практически отсутствуют следы растворения, которое, как предполагается, уничтожило ранее существовавшую пористую зону, благодаря растворам, проникшим через отверстия в алмазе (Wang et al., 2020), что также противоречит гипотезе, высказанной самими авторами. Согласно второй, не закрепленной в публикациях гипотезе, – алмаз, заключенный в футляр, был сначала захвачен другим мантийным минералом и затем оброс следующим кристаллом алмаза, замкнувшим полость, а сам минерал был позднее утрачен. Однако уже при первых результатах исследования это версия не устояла, поскольку были обнаружены факты, свидетельствующие об отсутствии паузы в кристаллообразовании футляра и заключенного в нем алмаза и периоде их одновременного роста.

Несмотря на несомненную редкость случая в течение трех лет оживленных обсуждений происхождения уникального алмаза и активных поисков его природных аналогов были обнаружены несколько кристаллов с открытыми полостями и заключенными в них алмазами. Их также представляется полезным рассмотреть более подробно в качестве возможных примеров происхождения столь необычной формы алмаза. В первую очередь обращает внимание, что все алмазы, предложенные как аналоги строения и происхождения алмаза-матрешки, также являются двойниковыми сростками, и, очевидно, ведущую роль в образовании столь необычной формы мог сыграть именно сам процесс двойникования кристаллов.

В начале 2022 года алмаз "Матрешка" был направлен на дополнительное изучение в Лабораторию комплексного изучения алмазов Вилюйской геолого-разведочной экспедиции АК "АЛРОСА" (ПАО). Целью работы являлась разработка устойчивой онтогенической модели образования алмаза "Матрешка" и кристаллов аналогичной формы. В задачи исследования, сосредоточенные на обозначенных ключевых моментах алмазообразования, входило проведение ревизии результатов предыдущих аналитических работ и целенаправленное фиксирование кристаллогенетических данных.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптическая микроскопия и минералогическое описание алмаза выполнено с помощью бинокуляра Leica Wild M420 и бинокулярного микроскопа Leica M205 с высокочувствительной цифровой видеокамерой Leica DFC 495 под управлением лицензионного ПО "Leica Application Suite" (LAS) version 4.1.0 build 1264.

Изучение окраски алмаза проводилась в диапазоне волн 380-850 нм на спектрофотометре Shimadzu UV2550 с широким диапазоном изменения спектральной щели – от 0.1 до 5 нм.

Съемка спектров фотолюминесценции кристаллов алмазов выполнена с использованием возможностей КР-микроскопа InVia. Источник возбуждения лазер КР-микроскопа, λ 325 нм, мощность 20 мВт. Регистрация спектров ИК-поглощения в волновом диапазоне 600-4500 см<sup>-1</sup> проведена методом двухмерного картирования по всей площади алмаза (сетка до 2500 точек) с шагом 50 мкм и с разрешением 2–4 см<sup>-1</sup> на Фурье спектрометре Tensor-27 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion 3000. В качестве внутреннего стандарта было принято собственное поглощение алмаза (Zaitsev, 2001). Концентрации дефектов рассчитаны по методике (Харькив и др., 1998; Boyd et al., 1994, 1995).

С целью изучения внутреннего строения полости в кристалле и морфологии заключенного в ней включения алмаза проведена съемка на рентгеновском микротомографе SkyScan 1272. Реконструкция полученных изображений выполнена в программе NRecon. Для обработки и анализа 3D изображений использована программа CTAnalyser.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## Кристалломорфологическое описание алмаза "Матрешка"

Уже в первых работах, посвященных изучению алмаза, обращено внимание, что футляр алмаза и содержащийся в нем подвижный алмаз являются шпинелевыми двойниками. Кроме того, даже при беглом оптическом изучении алмаза "Матрешка" под бинокуляром обращает внимание присутствие на стенке полости внутри кристалла заметного углубления, покрытого штриховкой, составленной из множества одинаковых по форме замкнутых многоугольных линий (рис. 1а, 1б). Такой же по форме, но выпуклый ступенчатый рельеф с замкнутыми линиями уступов присутствует на ядре алмаза, заключенного в полости. Более детально этот вывод подтверждают опубликованные данные рентгеновской томографии (Коногорова и др., 2020). На изображении индукционной штриховки полученной с помощью томографа видно, что она представляет собой полноценную реплику соседнего кристалла – форма штрихов на алмазном ядре и внутренней полости футляра зеркально совпадает.

Проведено совмещение трехмерных томографических изображений ядра и футляра по следам их совместного роста индукционной штриховки, сохранившейся на внутренней поверхности стенки футляра и на самом включении алмаза (рис. 2а–2в). Алмаз, заключенный в полость, имеет уплощенную форму параллельно собственной плоскости двойникования (111). Характеристика полученных трехмерных изображений позволяет определить, что взаимное положения плоскостей двойникования (111) в ядре и в футляре составляет порядка 75°–80° (рис. 2г).

Судя по продольному томографическому срезу, параллельному уплощению алмаза, двойниковая граница пролегает на внутренней стенке ка-



Рис. 1. Индукционная штриховка на внутренней стенке полости футляра алмаза "Матрешка", проходящий свет.

меры по диагонали. параллельно двойниковому шву, выходящему на поверхности футляра (см. рис. 1). На одной из внутренних стенок футляра граница двойникования пересекает под углом 25° линии индукционной штриховки (рис. 2a). Их прерывание связано с высоким уступом, образованным швом двойникования между октаэдрическими сегментами алмаза, слагающими футляр. Именно к этой границе двойникования приурочены выходы из полости в алмазе двух сквозных отверстий, расположенных с противоположных сторон футляра (рис. 2а). Появление сквозных отверстий в футлярообразном кристалле ранее интерпретировалось как каналы травления, возникшие в направлении дислокаций роста вдоль двойникового шва (Fritsch, 2021). На изображении томографического среза отчетливо видно, что внутренняя поверхность отверстий расширяется и имеет кристаллографическую форму сечения, параллельную граням октаэдра основного кристалла и поэтому однозначно имеет ростовое происхождение. Собственно, это зазоры между сдвойникованными кристаллами алмаза, оставшиеся после завершения роста.

Индукционная штриховка — поверхность одновременно растущих минеральных индивидов, в классическом случае рассматривается как закон кристаллографической индукции, который определяется взаимодействием и геометрией их кристаллографической формы (Ферсман, 1922; Шафрановский, Григорьев, 1948). Ее присутствие служит однозначным доказательством совместного роста кристаллов. Само наличие индукционной границы между индивидами в алмазе "Матрешка" говорит о некогерентном (незакономерном) положении кристалла-ядра относительно вмещающего его футляра.

Стенки полости в алмазе "Матрешка" имеют плоские поверхности, параллельны граням на самом футляре алмаза и кристаллографически относятся к октаэдру. Внутренние смежные грани образуют четкие входящие углы и ровные линии отрицательных ребер октаэдра. Индукционная розетка расположена на одной из внутренних граней на стенке полости алмаза (рис. 2). Геометрия отпечатка индукционной границы позволяет точно определить первичное положение и взаимную ориентировку ядра и футляра алмаза. Существует зависимость принадлежности и символов граней индукционной штриховки от взаимной кристаллографической ориентировки индивидов (Дементьева, 1963; Чесноков, 1974). Различают индукционные псевдограни и псевдоребра, составляющие штриховку. Число псевдограней индукционной штриховки определяется количеством взаимодействующих пирамид роста граней индивидов. Форма и симметрия розетки индукционной штриховкой позволяет установить ориентировку индуктируюшего кристалла, а трехмерное томографическое изображение облегчает эту задачу. В нашем случае ее форма представляет собой фрагмент полноценной шестиугольной индукционной розетки, прерванной уступом поверхности кристалла, и состоит из четырех оставшихся ясно выраженных секторов, разделенных псевдоребрами через 60°. Возникновение индукционного отпечатка пирамид

273

## ПАВЛУШИН, КОНОГОРОВА



**Рис. 2.** Схема совмещения томографических изображений футляра и ядра алмаза "Матрешка" по следам совместного роста в виде штриховки граней индукции: (а) продольное сечение футляра алмаз и стенка полости со следами индукции (Коногорова и др., 2020); (б) ядро алмаза со следами индукции; (в) ориентировка алмазного ядра относительно стенки футляра; (г) схема совмещения контактных двойников, слагающих футляр и ядро алмаза с проекцией секторов роста граней октаэдра и розетки, с индукционной штриховки (символы лицевых граней показаны черным цветом, а с противоположной стороны – серым).

роста октаэдрического включения, индуцирующего одиночную грань октаэдра футляра алмаза, отражает взаимодействие пяти граней двойника, изображенного на (рис. 2г). В контакт с поверхностью вступили пирамиды роста первого сегмента октаэдрического двойника:  $\langle -11-1 \rangle$ ;  $\langle 11-1 \rangle$ ;  $\langle 1-1-1 \rangle$ , и две зеркально симметричные грани второго сегмента двойника, с символами  $\langle 1-1-1 \rangle$  и  $\langle -11-1 \rangle$ . Результат установленной взаимной ориентировки контактировавших кристаллов позволяет говорить о субперпендикулярном положении плоскостей двойникования (111) футляра алмаза и заключенного в нем включения.

## Видимая область спектра и природа окраски алмаза "Матрешка"

Визуально цвет футляра алмаза "Матрешка" был оценен как алмаз с зеленым нацветом, а цвет включения алмаза определен как бледно-желтый (Коногорова и др., 2020). Исследователями (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021) также было обра-



Рис. 3. Спектр видимой области алмаза "Матрешка".

щено внимание на пятна пигментации, сконцентрированные непосредственно у дефектов внутри полости алмаза. Так, по описанию (Wang et al., 2020), — "кристалл имеет чистый зеленый цвет с небольшими темно-зелеными пятнами излучения в неглубоких трещинах по краям, если смотреть с верхней части кристалла".

Наличие зеленой окраски у алмаза было объяснено воздействием естественной радиации благодаря проникновению радиоактивных растворов в полость алмаза и его облучению альфа-частицами урана (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021). Из этого утверждения оставалось неясно, почему футляр алмаза приобрел зеленый цвет, а включение алмаза при предположительно равных условиях воздействия радиации осталось желтым. Сам вывод авторами предположения о радиационной природе окраски, к сожалению, был сделан без документального подтверждения наличия в спектре поглощения видимой области ответственных за ее появление дефектов GR1 – 741 нм. При выполнении съемки спектров на базе АК "АЛРОСА" в 2019 г. (Коногорова и др., 2020) и при повторном изучении алмаза в 2022 г. с целью ревизии ранее полученных авторами результатов данные дефекты также не были обнаружены. В спектре видимой области футляра алмаза и его включения отчетливо фиксируется только один дефект – N3 415 нм (рис. 3).

Необходимо подчеркнуть, что измеренный прибором спектр видимой области соответствует истинному цвету алмаза и, как оказалось, противоречит субъективной визуальной оценке его окраски, воспринимаемой наблюдателем как "зеленый" оттенок цвета. Наличие выявленного N3 дефекта подтверждает присутствие компонента спектра, который фиксируется как желтый цвет, присутствующий у футляра, и заключенного в нем алмаза. Желтый нацвет алмаза, как правило, связан с наличием примеси азота в структуре кри-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

сталла в виде N3 дефекта (Соболев, 1969; Зайцев и др., 1982).

Мы можем заключить, что ошибка в визуальной оценке цвета связана с наличием зеленых пятен пигментации, которые находятся непосредственно на стенках полости и переотражаются в самом алмазе, а характер пятен может быть связан с отложениями минеральных или химических пигментов, в том числе обнаруженных ранее в отверстиях алмаза солей сульфата бария (Коногорова и др., 2020). Истинная окраска включения совпадает с цветом футляра алмаза и соответствует желтому цвету спектра.

#### Фотолюминесценция

При исследовании люминесценции алмаза с помощью лазера, с длинной волны 337 нм, у алмаза установлено однородное розово-сиреневое свечение слабой интенсивности (Коногорова и др., 2020). Данное свечение связывают с наличием (NV)<sup>0</sup> и (NV)<sup>–</sup> дефектов в структуре кристалла (Соболев, Лисовайн, 1972). Одинаковая характеристика свечения футляра и алмаза-узника также говорит о близости дефектно-примесного состава и условий образования.

Получены новые спектры фотолюминесценции алмаза в 6 точках, однако, все показатели соответствуют уставленному ранее набору дефектов (Коногорова и др., 2020). В спектре отчетливо фиксируется N3 дефект (415 нм), представляющий собой три атома азота и вакансию, и характерен для большинства природных алмазов. Установлены H3 (H4) дефекты, которые представляют собой вакансию азота и образуются в результате посткристаллизационного отжига (Davies, 1970). Максимум в спектре около 610 нм, предположительно является (NV)<sup>0</sup> и (NV)<sup>-</sup> дефектами (Соболев, Лисовайн, 1972).



**Рис. 4.** Распределение суммарной концентрации азота (N<sub>tot</sub>) в алмазе "Матрешка".

## Инфракрасная спектроскопия

Методом инфракрасной спектроскопии проведено интегральное картирование с одной стороны уплощенной поверхности алмаза "Матрешка" (рис. 4). В результате установлено высокое содержание структурной примеси азота 1250 at. ppm, при локально измеренных максимальных значениях — 1820 at. ppm и минимальных — 589 at. ppm (табл. 1).

Модальное значение содержания В1-дефекта составляет — 40%, при максимальном значении 64% и минимальном 28%. Повышенное содержание В1-дефекта, говорит о длительном нахождении алмаза в высокотемпературных условиях (Chrenko et al., 1970). Содержание структурной примеси водорода низкое, его модальное значение 2 см<sup>-1</sup>, при максимальном значении 4 см<sup>-1</sup>.

На первый взгляд из полученной картины интегрального картирования распределения азота (рис. 4) может показаться, что алмаз имеет зональное строение, и суммарное содержание его структурной примеси увеличивается от периферии к центру, что характерно для большинства природных алмазов при проявлении зональности в плоских срезах кристаллов. Но очевидно, на результате сказался рельеф и внутреннее строение алмаза, что в целом отражает его морфологическую неоднородность. Заметно, что максимумы значений содержания азота ( $N_{tot} = 1800$  at. ppm) приходятся на области кристалла, где совмещаются по положению его внутреннее ядро и стенка футляра или существенно увеличивается толщина алмаза (рис. 4). Следовательно, полученные данные говорят о том, что алмаз-футляр и алмазузник имеют одинаковое содержание структурной примеси азота и образовались в одинаковых условиях. Закономерностей в распределении других дефектов (% В, СН и т.д.) не выявлено.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обсуждении природы необычного алмаза необходимо учесть два ключевых момента в особен-

Таблица 1. Дефектно-примесный состав алмаза "Матрешка" (Коногорова и др., 2020)

Параметр	A, at. ppm	B, at. ppm	N <sub>tot</sub> , at. ppm	В%, %	В2, см <sup>-1</sup>	RzB2, $cm^{-1}$	CH, см <sup>-1</sup>	Положение CH, см <sup>-1</sup>
Макс.	1180	750	1820	64	26	1376	4	3107
Мин.	215	291	589	28	6	1363	0	3107
Мод. знач.	792	520	1250	40	18	1367	2	3107

Примечания. A, at.ppm – содержание азота в форме A-дефектов; B1, at.ppm – содержание азота в форме B1-дефектов;  $N_{tot}$ , at.ppm – суммарное содержание структурной примеси азота (A+B1); B% – процентное содержание B1-дефектов в общем содержании азота ( $N_{tot}$ , at. ppm); B2, см<sup>-1</sup> – содержание азота в форме B2-дефектов; RzB2, см<sup>-1</sup> – положение пика B2-дефекта; CH, см<sup>-1</sup> – содержание водорода; Положение CH, см<sup>-1</sup> – положение пика водорода. ностях морфологии кристалла "Матрешки", которые ранее были известны широкой аудитории, и могли стать решающими факторами образования необычного строения, но до сих пор не учитывались для объяснения причин его возникновения. Первое, — это следы совместного роста футляра и алмаза, заключенного в его полости (Коногорова и др., 2020). Второе, — двойниковое срастание кристаллов, слагающих футляр алмаза, а также наличие признаков двойникования у обнаруженного в нем включения алмаза.

Озвученная ранее как ведущая версия образования алмаза "Матрешка" заключается в том, что алмаз-узник исполнял роль ядра его роста, а дальнейшая последовательность предполагала нарастание волокнистого слоя алмаза, ориентированного волокнами перпендикулярно ядра, а в заключении происходил рост октаэдрического футляра алмаза (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021; Бескрованов, 2022). Подобие формы роста футляра и заключенного в нем алмаза выдвигалось как доказательство их ранее существовавшего параллельного взаимного положения и последовательного развития из единого центра роста (Fritsch, 2021). Предполагалось также, что последующее растворение алмаза через отверстия, возникшие на месте лислокаций в массивной оболочке алмаза, уничтожило скелетную зону и, таким образом, освободило внутренний кристалл.

Как было показано, рост включения в алмазе "Матрешка" полностью запечатлен на внутренней стенке его футляра. Наличие между субиндивидами индукционных граней однозначно свидетельствует о периоде их совместного, одновременного роста. Этот выявленный факт противоречит гипотезе о последовательном росте ядра и оболочки и периоде волокнистого роста, разделяющего эти периоды (Fritsch, 2021). Признаков наличия реликтов волокнистой области, предположительно находившейся между яром и футляром алмаза, в ходе исследования также обнаружено не было. На алмазном ядре и внутренней поверхности полости отсутствуют следы растворения в виде тригональных ямок травления, что подчеркивали и ранее (Wang et al., 2020). Более того, на поверхности внутреннего кристалла имеются только признаки слоевого механизма роста граней октаэдра, и на это также обратил внимание Э. Фритч (Fritsch, 2021). Действительно, судя по хорошо выраженным скульптурам в виде ступеней слоев тригональной формы граней октаэдра и симметричным положительным треугольным вициналям, рельеф на алмазе-включении относится исключительно к ростовой поверхности. Редкие обратно ориентированные относительно грани октаэдра тригональные ямки травления, обнаруженные лишь на внешней поверхности футляровидного кристалла, свидетельствуют, что он подвергся весьма незначительному растворению и идея о

том, что волокнистая зона внутри футляра кристалла была полностью растворена, не находит подтверждения и представляется совершенно не состоятельной. Внутри камеры полости алмаза затруднена диффузия, а циркуляция флюида через сквозные отверстия диаметром 0.1–0.2 мм, пролегающие в алмазе, также представляется сомнительной.

На наш взгляд, возникновение отверстий в алмазе связано не с травлением, а особенностями роста двойникового сростка кристаллов слагающих футляр. Само наличие сквозных отверстий в футляре алмаза "Матрешка" защищало его целостность от перепадов давления в окружающей среде и возникновения избыточного гидростатического давления внутри полости алмаза, что могло привести к взрывному уничтожению оболочки или к его имплозивному разрушению при резком снижении давления в полости относительно наружного пространства вмещающей среды. В то же время при наличии в полости жидкой и/или газообразной флюидной фазы перепады гидростатического давления могли способствовать удалению твердых минеральных частиц, содержащихся в полости алмаза и выносившихся возникшими реактивными потоками, проходящими сквозь отверстия в футляре. Кроме вымывания частиц из полости эти потоки могли способствовать активной дезинтеграции устойчивых минералов мантийных парагенезисов, ассоциирующих с алмазом.

Свободно перемещаться кристалл внутри алмаза стал лишь после его отрыва от внутренней поверхности полости футляра вдоль индукционной границы срастания, что обычно легко происходит между кристаллами совместного роста, например, в друзовых сростках.

Итак, вокруг захваченного во время роста шпинелевым двойником кристалла возникла замкнутая полость. Разумеется, полость в кристалле не была пустой и была заполнена другими мантийными минеральными фазами. На момент извлечения из кимберлитовой руды в полости алмаза также вероятно находилось минеральное вещество, но оно было окончательно утрачено при обработке в агрессивных средах обогатительной фабрики. Обнаруженные в отверстиях алмаза порошковатые отложения барита (Коногорова и др., 2020), по-видимому, являются продуктами химических реакций.

Природа окраски алмаза "Матрешка" в зеленый оттенок цвета может помочь ответить на вопрос о минеральном составе материала, находившегося в его полости и оставившего следы пигментов на ее стенках и в мелких трещинах. В данном случае подразумевается аллохроматическая окраска алмаза, связанная с присутствием окрашивающих посторонних примесей. При спектроскопическом исследовании алмаза не обнаружено дефектов, ответственных за "радиационную" зеленую окраску и ее происхождение связано с техногенными факторами.

Сульфаты и нитраты металлов, придавшие зеленую окраску алмазу образуются при взаимодействии минералов с серной, азотной, фтороводородной и соляной кислотами рабочего раствора, бихромата калия, последовательно применяемых в процессе массовой очистки алмазосодержащего концентрата в цехе доводки. Зеленый цвет имеют водорастворимые сульфаты и нитраты никеля(II), сульфат железа(II), а также гидрооксиды и карбонаты хрома(III). Все перечисленные соединения могут быть и продуктами реакции с природными минералами, и прежде всего с сульфидами. Последовавшее за этим проникновение окрашенного насыщенного солями раствора в полость и трещины алмаза сопровождалось возникновением пигментной окраски в кристалле, что мы и наблюдаем в алмазе "Матрешка".

Включения сульфидов зафиксированы в самом алмазе "Матрешка" (Коногорова и др., 2020). Они сконцентрированы в области двойникового шва основного кристалла и расположены вдоль плоскости (111) в виде цепочек включений, что указывает на активное поглощение твердых сульфидных примесей в ходе роста алмазного футляра и синхронного с ним образования стенок ограненной полости. Сульфидные включения пирротина, пентландита, халькопирита обычны для алмаза и в то же время легко растворимы в кислотах по сравнению с другими мантийными минералами – оливином, гранатом без ущерба сохраняющими первичный состав даже в виде включений, выходящих на поверхность алмаза. Кроме того, отмечено, что среди твердых включений в алмазах из кимберлитовых трубок Нюрбинская и Ботуобинская Накынского кимберлитового поля резко преобладают именно графит-сульфидные включения (18.1–20.6%) (Шаталов и др., 2002). Все перечисленное позволяет предполагать, что полость в алмазе также была заполнена ассоциирующими с ним сульфидными минералами, содержащими железо, медь и никель. Наличие массовых включений сульфидов и сульфидных оторочек вокруг включений силикатов, главным образом оливина (Field, 1979), предполагает кристаллизацию природных алмазов при участии металл-сульфидных расплавов (Smith et al., 2016). На основании экспериментальных данных (Жимулев и др., 2012; Chepurov et al., 2020) и установленным в алмазе "Матрешка" графит-сульфидных включений можно предположить, что они отражают вероятные условия роста в металлсульфид-углеродных расплавах при относительно низких *P*-*T* параметрах, отвечающих верхней мантии Земли.

Установленное субперпендикулярное взаимное положение двойниковых границ в футляре алмаза "Матрешка" и в захваченном им двойниковом сростке включения также оказало существенное влияние на аномальное развитие алмаза в ходе роста. Обращает внимание и то, что входящий угол между сдвойникованными индивидами расположен на месте контакта футляра с алмазом-узником. Более крупный индивид имеет преимущество в росте за счет возникновения вокруг его поверхности расширенного диффузионного пространства и усиленной концентрационной конвекции. Это вызывает диффузионное голодание более мелкого индивида и подавляет его рост.

По восстановленному прежнему положению алмаза-узника в футляре можно со всей определенностью заключить, что и сам захваченный кристалл препятствовал развитию вмещающего алмаза, расположившись на фронте роста его двойниковой границы.

Граница двойникования, пролегающая в прелелах кристалла-узника, также вызвала его ускоренный рост, доминирующий в одном направлении, и уже сам захваченный двойниковый кристалл препятствовал нормальному развитию алмаза. В месте его захвата двойниковым сростком образовался входящий угол, сложенный гранями октаэдра, постепенно оформившийся в полость, ограниченную кристаллографическими поверхностями роста. На внутренние плоские и ровные стенки и четкие входящие углы в полости обращали внимание все исследователи алмаза "Матрешка" (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021), но их идеально правильная форма никак не вписывалось в концепцию ее появления как результат растворения. Очевидно, ростовая модель образования алмаза "Матрешка" удовлетворительно все объясняет и устраняет это явное противоречие.

#### Находки алмазов. аналогичных строению кристаллов типа "Матрешка"

Следует отметить, что тр. Нюрбинская в целом отличается от других большим количеством двойниковых сростков среди агрегатов алмаза (Шаталов и др., 2002) В россыпи Нюрбинская их содержание составляет 16% (Кедрова и др., 2022). В 2022 году в Накынском кимберлитовом поле из трубки Нюрбинская ожидаемо извлечен новый алмаз типа "матрешка" (рис. 5а). На первый взгляд это не совсем полноценный по строению оригинальный алмаз "Матрешка", но, безусловно, настоящий его прототип, отражающий все подробности образования оригинального кристалла. Алмаз представляет собой уплощенный шпинелевый двойник типа "macle". Треугольная вершина двойника с входящим зеркальным углом при границе двойникования по (111) имеет глубокую выемку с нависающими над ней краями.



**Рис. 5.** Прототипы алмаза типа "матрешка" из тр. Нюрбинская в виде шпинелевых двойников с захваченными во время роста мелкими двойниковыми сростками: (а) захваченный двойник свободно перемещается в открытой полости алмаза; (б) шпинелевый двойник с двумя захваченными двойниковыми сростками в углублениях поверхности (фото из открытых источников, ALROSA's Telegram Page).

В ней также заключен двойниковый сросток кристаллов алмаза, имеющий возможность, не выпадая, свободно перемещаться в пространстве впадины. Найденный экземпляр прекрасно демонстрирует возможность захвата незакономерно ориентированного индивида алмаза кристаллом, быстро растущим в направлении границы двойникования.

Известно, что границы двойникования служат непрерывным генератором новых слоев роста, превосходя в скорости развития другие направления и грани алмаза, благодаря чему его контактные шпинелевые двойники обычно приобретают в ходе кристаллизации резко уплощенную форму. Из сложившейся картины изучения алмаза, следует, что двойниковый сросток захватил более мелкий индивид, оказавшийся на пути роста плоскости двойникования, постепенно огибая его границы новыми тангенциальными слоями роста граней октаэдра. Возникновение полости в кристалле происходит за счет препятствующего его росту индивида и постепенно вокруг захваченного кристалла образуется футлярообразная ограненная кристаллическая постройка, которая также быстро замыкает пространство в направлении ускоренного роста двойниковой границы неуспевающую зарасти алмазом камеру, содержащую алмаз-узник. Далее диффузия в полости футлярообразного двойника прекращается, и дальнейшее ее зарастание становится невозможным. Футлярообразный кристалл мог подвергаться лишь травлению его внешней поверхности, что мы наблюдаем в

виде редких обратно ориентированных ямок и сноповидной штриховки на ребрах сдвойникованных октаэдрических индивидов.

Кристалл в виде сростка шпинелевых двойников изображенный на (рис. 5б) обнаружен АК "АЛРОСА" в 2020 г. Из подробностей морфологии и положения слоев роста октаэдрических граней видно, что два более мелких двойниковых сростка были захвачены во время роста более крупным шпинелевым двойником. Вокруг включений двойников торцы ступеней роста основного кристалла образуют глубокие хорошо ограненные полости. Причиной неполного замыкания слоев роста может быть дефицит питающей их рост кристаллообразующей среды, возникшей вокруг захваченных индивидов, а также их дезориентированное положение относительно кристалла хозяина, препятствующее его полноценному развитию. Отмеченные углубления в кристаллах более известны как "ростовые щели". Их морфология и происхождение тщательно изучены на примере опытов выращивания кристаллов из растворов (Воробьев, 1990). Выяснено, что они появляются между близко расположенными друг к другу индивидами во время их роста. Основная причина этого явления – взаимное угнетение конкурирующих в росте из-за питания близко расположенных друг к другу кристаллов и диффузионное голодание, возникающее в общем кристаллизационном дворике. Замечено также, что более крупные индивиды кристаллов создают собственное более широкое диффузионное поле,



Рис. 6. Шпинелевый двойник алмаза с полостью, вмещающей захваченный свободно перемещающийся в ней кристалл (фото из открытых источников Rapaport news, diamonds.net, 2021 г.)

что ведет к истощению среды вблизи более мелкого соседнего индивида. Захват мелкого индивида и консервация общего дворика кристаллизации в полости более крупного кристалла с возникновением футлярного строения также вполне объяснимо в связи возникшим в нем диффузионным голоданием и обеднением питающей среды. Обращает внимание также, что двойниковые границы в захваченных сростках кристаллов близки к параллельному положению к границе двойникования алмаза-хозяина.

Следующая находка также была сделана благодаря возросшему интересу к алмазу "Матрешка" в 2021 г. компанией India Bore Diamand Holdings в западной Австралии. Обнаруженный алмаз подобного типа представляет собой треугольный шпинелевый двойниковый сросток кристаллов "macle" весом 0.844 карата и содержит в открытой ограненной полости подвижный алмаз весом 0.001 карат (рис. 6). Алмаз из аллювиальной россыпи Эллендейл имеет кривогранную поверхность типичного додекаэдроида уральского типа с явными признаками природного растворения и следами механического износа. Заключенный в полости алмаз также демонстрирует все перечисленные морфологические признаки, характерные для алмаза типа "матрешка".

Практически полной морфологической копией алмаза "Матрешка", судя по описанию строения и формы, был ранее отмеченный коллекционный алмаз с мелким алмазом, заключенным внутри его замкнутой полости (Kammerling et al., 1995). Это плоский, треугольный, слегка коричневато-серый шпинелевый двойник типа "macle" весом 1.09 карат с подвижным треугольным включением двойника алмаза, который обладает теми же спектральными характеристиками в УФвидимом диапазоне, что и основной алмаз. Обращает внимание, что в полости с заключенным кристаллом, в отличие от алмаза "Матрешка" отсутствовали каналы, соединяющие пустую камеру с поверхностью, и авторы исследования предположили, что ранее ее заполнял газ, вышедший позднее через возникшую трещину. Характерно, что полость в этом алмазе имеет треугольную форму и расположена вдоль плоскости двойникования основного кристалла.

Показательно, что все перечисленные близкие по своему строению аналоги алмаза "Матрешка" объединяет наличие двойникового срастания по (111), это подчеркивает и обращает наше внимание как на исключительно важный и решаюший фактор возникновения алмазов подобной формы. Вот и следующая находка кристалла бесцветного алмаза весом 0.87 карат, содержащего подвижный кристаллик зеленого цвета, не является исключением (Renfro, Kolvula, 2020). Судя по фото и видео, на поверхности алмаза отчетливо наблюдаются полосы полисинтетического двойниковани, пересекающие открытую полость с заключенным алмазом, что лишний раз доказывает причастность явления двойникования к возникновению полостей с захваченными ими во время роста алмазами.

Предыдущие исследователи также обратили внимание на двойниковое срастание в алмазе



**Рис.** 7. Схема развития шпинелевого двойника октаэдрических кристаллов алмаза и модель захвата двойникового сростка фронтом роста двойниковой границы, пролегающей на месте "отраженного входящего угла" образованного гранями октаэдра (границы двойникования по (111) выделены красной линией).

"Матрешка" (Fritsch, 2021), но трактовали это как более широкую возможность для активного растворения кристаллов и возникновения каналов травления вдоль ростовых дислокаций, расположенных в области границы двойникования и образования полостей растворения.

#### Роль двойникования в образовании кристаллов типа "Матрешка"

Факт резко уплощенной формы большинства контактных двойников срастания октаэдрических кристаллов алмаза шпинелевому закону типа "macles" настолько нагляден и хорошо известен, что ему посвящено множество работ. Выводы о причинах ее возникновения трактуются однозначно (Ферсман, 1955; Кухаренко, 1955; Орлов, 1984; Бартошинский, Квасница, 1991; Аbduriyim, Kitamura, 2002). Установлено, что двойниковая граница, а особенно входящий угол, образованный зеркально отраженными гранями октаэдра. является энергетически более благоприятным местом для двумерного зарождения новых слоев роста, чем плоская грань кристалла, благодаря чему многие двойники имеют облик треугольной пластины различной толщины, а входящий угол нередко полностью исчезает из огранки. Явление быстрого зарастания входящего угла контактного

лениях через 120° известен как "эффект отраженного входящего угла" ("re-entrant corner effect") (Hartman, 1956), в результате сростки часто принимают треугольную форму (рис. 7). Если входящий угол всего один, то сросток кристаллов удлиняется во время роста в эту сторону и приобретает в итоге уплощенную форму. Таким образом, само присутствие плоскости двойникования в алмазе "Матрешка" уже способствовало укоренному росту и замыканию футляра вокруг захваченного им индивида. Если учесть, что рост доминировал в направлении одного входящего угла двойниковой границы, это имеет смысл рассматривать как ведущую причину захвата алмаза основным кристаллом и образования незамкнутой полости. Известно также, что захват алмазом мантийных сингенетических минералов особенно активно осуществляется в направлении границы двойникования закономерных сростков типа "macle" (Соболев и др., 2020) и сопровождается образованием характерного скопления включений в плоскости (111).

шпинелевого двойника октаэдров в трех направ-

Судя по нашим наблюдениям, эффективный захват включений алмаза границей двойникования происходит двумя способами. Первый способ захвата алмаза двойниковой реализован в алмазе "Матрешка" и особенно ярко в рассмотрен-



**Рис. 8.** Схема захвата индивида алмаза двойниковой границей двугранного внешнего угла во время роста шпинелевого двойника, и образование полости вокруг кристалла.

ном выше его прототипе из трубки Нюрбинская. В этом случае захват алмаза происходит на месте входящего угла образованного гранями октаэдра зеркально отраженными в плоскости двойникования (111) закономерного сростка кристаллов (рис. 7). Вполне закономерным является то, что в отмеченных случаях захвата плоскости границ двойникования алмазе-хозяине и в алмазе-узнике ориентированы друг к другу субперпендикулярно.

Еше одна сложившая принципиальная схема захвата включения алмаза шпинелевым двойником отличается тем, что он осуществляется границей двойникования в направлении внешнего двугранного угла. При возникновении препятствия в виде новообразованного кристалла алмаза по направлению фронта быстрого роста двойниковый контакт между его кристаллическими сегментами исчезает, рост вокруг захваченного индивида существенно замедляется (рис. 8), тогда как свободная часть фронта роста продолжает ускоренно разрастаться вокруг включения. В результате, на пути ускоренно развивавшейся границы двойникования алмаза-хозяина в месте контакта с алмазом-узником возникает прерывание сплошности двойникового шва в виде хорошо ограненной лакуны параллельной двойниковой плоскости симметрии (111), которую мы видим в шпинелевом двойнике описанном Р. Каммерлингом и др. (1995), и среди примеров кристаллов с небольшими полостями вокруг включений (Renfro, Kolvula, 2020).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным спектроскопических исследований видимой области, инфракрасном диапазоне и фотолюминесценции алмаз "Матрешка" характеризуется однородным дефектно-примесным составом, а, следовательно, футляр алмаза и заключенный в нем кристалл образовались одновременно и в одинаковых мантийных условиях.

По установленному положению алмаза-узника в футляре алмаза "Матрешка" можно с полной уверенностью заключить, что захваченный кристалл препятствовал развитию вмещающего алмаза, расположившись на фронте его роста и провоцируя, таким образом, между ними метрический отбор, и появление кристаллографически ограненного входящего угла. Сам факт наличия индукционной границы между захваченным алмазом и вмещающим его футлярообразным кристаллом свидетельствует, что они соприкасались, и в течение этого периода их рост происходил одновременно. А самое важное, это говорит об отсутствии между ними предполагаемой волокнистой или пористой скелетной зоны роста как основного условия механизма возникновения алмаза "Матрешка" и показывает несостоятельность ранее озвученной альтернативной гипотезы (Quick, 2019; Wang et al., 2020; Fritsch, 2021).

Для алмаза "Матрешка" и его аналогов определено два механизма захвата включений алмаза посредством быстрого роста алмаза-хозяина в направлении границы двойникования встретившей препятствующий развитию сингенетический или ранее образованный кристалл. Они различаются типом двойниковой границы, представляющей собой входящий либо внешний угол, образованный зеркальными гранями октаэдра компонентов шпинелевого двойника.

Значительную роль в торможении роста двойниковой границы и возникновению полости вокруг захваченного алмаза играет наличие у него двойниковой границы, что усиливает сопротивление росту алмаза-хозяина. Субперпендикулярное взаимное положение плоскостей двойникования в алмазе хозяине и захваченном им сростке кристаллов алмаза является основным условием возникновения форм роста типа "алмаз-матрешка".

Сдвойникованные кристаллы типа "матрешка" с элементами футляроподобного строения фактически являются типоморфной особенностью алмазов из тр. Нюрбинская Накынского кимберлитового поля. Об этом свидетельствует ряд находок, интегрированных в шпинелевые двойники включений алмаза с элементами строения полостей и ростовых щелей, окружающих кристаллы-узники. Их образование связано с ростовыми особенностями возникновения двойниковых сростков и механизмом захвата включений индивидов алмаза границей двойникования. Судя по интеграции в сростки множества двойников можно предполагать, что в мантийном очаге, происходила массовая кристаллизация двойниковых сростков, как правило, означающая высокую скорость роста индивидов и повышенные пересыщения в алмазообразующей среде.

Авторы благодарят за поддержку и помощь в работе сотрудников компании АК "АЛРОСА" (ПАО): главного эксперта ЕСО Л.А. Демидову, сотрудников Вилюйской ГРЭ Л.Д. Бардухинова, Т.В. Кедрову, И.В. Глушкову, А.Н. Липашову, О.В. Данилову. Выражаем признательность за ценные замечания к статье д. г.-м. н. Е.И. Жимулеву и д. г.-м. н. А.А. Чепурову.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГАБМ СО РАН и индивидуального учебного плана аспиранта геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бартошинский З.В., Квасница В.Н. (1991) *Кристалломорфология алмаза из кимберлитов*. Киев: Наукова думка, 172 с.

Бескованов В.В. (2022) О возможном механизме образования алмаза-матрешки. Геология и минерально-сырьевые ресурсы северо-востока России, Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 65-летию Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН. Изд.: СВФУ, Якутск, 283-286.

Воробьев Ю.К. (1990) Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука, 184 с.

Дементьева Г.И. (1963) Об индукционных поверхностях на кристаллах. Записки Всесоюзного минералогического общества. **92**(4), 420-433.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. (2012) Кристаллизация алмаза в системах Fe–Co–S–C и Fe– Ni–S–C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов. *Геохимия*. (3), 227-239.

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sinyakova E.F., Sonin V.M., Chepurov A.A., Pokhilenko N.P. (2012) Diamond crystallization in the Fe–Co–S–C and Fe–Ni–S–C systems and the role of sulfide-metal melts in the genesis of diamond. *Geochem. Int.* **50**(3), 205-216.

Зайцев А.М., Гиппиус А.А., Вавилов В.С. (1982) Люминесценция азотсодержащих примесно-дефектных комплексов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза. Физика и техника полупроводников. **16**(3), 397-403. Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. (2003) Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, 603 с.

Кедрова Т.В., Богуш И.Н., Зинчук Н.Н., Бардухинов Л.Д., Липашова А.Н., Афанасьев В.П. (2022) Россыпи алмазов Накынского кимберлитового поля. *Геология и геофизика*. **63**(3), 291-302.

Коногорова Д.В., Ковальчук О.Е., Бардухинов Л.Д. (2020) Уникальный алмаз из трубки Нюрбинская (Ныкынское кимберлитовое поле, Западная Якутия, Россия). *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. **25**(2), 45-55.

Кухаренко А.А. (1955) Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 516 с.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984, 170 с.

Павлушин А.Д., Бардухинов Л.Д., Коногорова Д.В. (2021) Алмазные раритеты: Китайский фонарик. *Нау-ка из первых рук.* **92**(3/4), 44-53.

Соболев Е.В., Лисовайн В.И. (1972) О природе свойств алмазов промежуточного типа. ДАН СССР. **204**(1), 88-90.

Соболев Н.В. (1969) О природе желтой окраски алмаза. Геология и геофизика. (12), 1518.

Соболев Н.В., Сереткин Ю.В., Логвинова А.М., Павлушин А.Д., Угапьева С.С. (2020) Кристаллографическая ориентировка и геохимические особенности минеральных включений в алмазах. *Геология и геофизика*. **61**(5–6), 774-793.

Ферсман А.Е. (1922) Элементы разграничения двух одновременно кристаллизующихся веществ. ДАН СССР, серия А, 1922, 7-8.

Ферсман А.Е. (1955) Кристаллография алмаза. Л.: Издательство АН СССР, 567 с.

Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. (1998) Коренные месторождения алмазов мира. М.: Недра, 554 с.

Чесноков Б.В. (1974) Относительный возраст минеральных индивидов и агрегатов. М.: Недра, 104 с.

Шаталов В.И., Граханов С.А., Егоров А.Н., Сафьянников Ю.В. (2002) Геологическое строение и алмазоносность древних россыпей алмазов Накынского кимберлитового поля якутской алмазоносной провинции. Вестник Воронежского университета. Геология. (1), 185-201.

Шафрановский И.И., Григорьев Д.П. (1948) О поверхностях соприкосновения кристаллических индивидов. Записки Всесоюзного минералогического общества. 77(3), 185-193.

Abduriyim A., Kitamura M. (2002) Growth morphology and change in growth conditions of a spinel-twinned natural diamond. *J. Cryst. Growth.* **8**, 237-239.

Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. (1994) The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Philos. Mag.* **69**(6), 1149-1153.

Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. (1995) Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond. *Philos. Mag.* **72**, 351-361.

Chrenko R.M., Strong H.M., Tuft R.E. (1971) Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds. *Philos. Mag.* **23**(182), 313-318.

Davies G. (1970) Aggregation of Nitrogen in Diamond. *Nature*. **228**, 758.

Fritsch E. (2021) Revealing the formation secrets of the Matryoshka diamond. *J. Gemmology.* **37**(5), 528-533.

Chepurov A., Sonin V., Dereppe J-M., Zhimulev E., Chepurov A. (2020) How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology. *European J. Mineralogy*. **32**, 41-55.

Field E.J. (1979) *The properties of diamond;* Academic Press: London; N.Y., 674 p.

Hartman, P. (1956): On the morphology of growth twins. *Z. Krist.* **107**, 225-237.

Kammerling R.C., Koivula J.I., Johnson M.L., Fritsch E. (1995). Gem News: Diamond with mobile diamond inclusion. *Gems & Gemology.* **31**(3), 204.

Quick, D. (2019) World-first "Matryoshka diamond" found in Russia. *New Atlas*, accessed 15 December 2020. Renfro N., Koivula J.I. (2020) G&G Micro-World: Diamond with mobile green diamond inclusion. *Gems & Gemology*. **56**(1), 141.

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016). Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*. **354**(6318), 1403-1405.

Vins V.G., Eliseev A.P. (2010) Effect of annealing at high pressures and temperatures on the defect-admixture structure of natural diamonds. *Inorganic Materials. Applied Research.* **4**, 303-310.

Wang W., Yazawa E., Persaud S., Myagkaya E., D'Haenens– Johansson U., Moses T.M. (2020). Lab Notes: Formation of the "Matryoshka" diamond from Siberia. *Gems & Gemology*. **56**(1), 127-129.

Zaitsev A.M. (2001) *Optical properties of diamond: A data handbook*. Springer, Berlin Heidelberg, 502.

# ФОРМИРОВАНИЕ АЗОТНЫХ ТЕРМ В СИСТЕМАХ "ВОДА–ГРАНИТ" И "ВОДА–ПОРФИРИТ"

© 2023 г. С. Х. Павлов<sup>*a*, \*</sup>, К. В. Чудненко<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия <sup>b</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1a, Иркутск, 664033 Россия

> \*e-mail: spavlov@crust.irk.ru Поступила в редакцию 03.03.2022 г. После доработки 27.09.2022 г. Принята к публикации 29.09.2022 г.

С помощью моделирования исследованы процессы эволюционного преобразования растворов в кристаллических породах разного состава в условиях формирования азотных терм. Установлено, что основополагающим фактором в формировании растворов, по составу отвечающих современным азотным термам, является присутствие во вмещающих породах в соответствующих концентрациях анионогенных элементов. Они создают характерную геохимическую обстановку, которая определяет содержание и формы нахождения их в растворах и момент появления и/или исчезновения и интенсивность образования вторичных минералов на каждом шаге изменения величины отношения порода/вода. Как у катионов, так и у анионов, четко выдерживается последовательность их присутствия в растворе в соответствии с их концентрацией в породе до момента, когда появление вторичных минералов преобразует направление изменения концентраций компонентов в растворе. Раскрыты причины низкой и очень низкой минерализации азотных терм, низких концентраций Mg, Ca, K и высоких содержаний Na и Si. Современные азотные термы не могут сформироваться в породах, содержащих анионогенные элементы в количестве, отвечающем их средним значениям. На основе выявленной высокой дискретности распространения этих элементов в пространстве и крайне слабой их изученности сделан вывод, что успешное изучение гидрогеохимических процессов невозможно без учета геологической неоднородности, являющейся ключевой проблемой гидрогеохимии, которая не учитывается при исследовании процессов взаимодействия в системе вода/порода.

Ключевые слова: азотные термы, проблемные компоненты, вторичные минералы, физико-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0016752523030093, EDN: MEANXF

## введение

Формирование азотных терм, относительно углекислых и метановых, с давних пор считается простым, поэтому они были определены как акро-, акрато- или простые термы, которые называют также кремнистыми. Однако, анализ существующей ситуации показывает, что процессы формирования азотных терм далеко не простые. Здесь существует достаточно представительный ряд проблемных вопросов. К ним относятся низкая и очень низкая минерализация этих растворов и повышенные и высокие концентрации таких элементов, как C, Cl, F, N, Na, S, Si. Объяснение генезиса этих элементов носит остродискуссионный характер и активно обсуждается в отечественной и особенно в зарубежной печати, где им ежегодно посвящаются десятки публикаций.

Как в отечественных, так и в зарубежных исследованиях четко выделяются два направления. Традиционное, к которому принадлежит основная масса исследователей, связано с аддитивным накоплением фактического материала, получаемого современными химико-аналитическими, физико-химическими и изотопными методами исследований, и более редкое — изучение физико-химических процессов в результате взаимодействий в системе "вода—порода—газ—органическое вещество" с помощью компьютерных технологий.

Среди большого количества современных публикаций, основанных на традиционных методах изучения азотных терм, вызывает интерес представительный ряд работ, раскрывающих различные стороны жизни гидротерм в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод (Архипов, 2009; Кулаков, 2011, 2014; Кулаков, Сидоренко, 2017; Челноков и др., 2014; Чудаев, Чудаева, 2009) и в одной из крупнейших в мире провинций азотных терм — Байкальской рифтовой зоне (Плюснин и др., 2013; Шварцев, 2017; Шварцев и др., 2015). Следует отметить, что наиболее важными результатами перечисленных исследований являются установление в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод зонального строения гидрогеохимического разреза и выявление экзотического HCO<sub>3</sub>-F-Na химического типа терм в Байкальской рифтовой зоне. Изучение фтора представляет особый интерес для исследователей, высокие концентрации которого в термальных водах выявлены во многих странах и поступление которого в раствор активно обсуждается и изучается также и с помощью моделирования (Chae et al., 2007; Cuccuru et al., 2020; Lottermoser et al., 2007; Chatterjee et al., 2022; Žáček et al., 2015; Zhang et al., 2015).

Процессы формирования состава модельных растворов в результате физико-химических взаимодействий воды с гранитом рассматриваются: при высоких температурах и давлениях (Dolejs, Wagner, 2008), при изучении жильного гидротермального рудообразования (Борисов и др., 2006, 2016), в зоне замедленного и активного водообмена (Крайнов, Рыженко, 1997; Dutova et al., 2017) и в условиях формирования азотных терм (Крайнов, Рыженко, 1996; Рыженко, Крайнов, 2003; Павлов, Чудненко, 2013). В последних работах показано, что растворы гранита, содержащего средние концентрации анионогенных летучих компонентов, имеют гидросиликатный натриевый состав в интервале развития системы, соответствующем характеристикам природных терм. Эти результаты убедительно подтверждаются данными изучения состава азотных термальных вод в ряде природных гидрогеохимических систем (Крайнов и др., 2012).

В представительном коллективе исследователей второго направления (Методы..., 1988), особо выделяются С.Р. Крайнов и Б.Н. Рыженко, которые в большом количестве своих работ рассмотрели не только общетеоретические вопросы физикохимических взаимодействий в системе "вода-порода", но и процессы формирования состава подземных вод в широком интервале изменения термодинамических условий (Крайнов и др., 1983, 1996, 1997, 2004, 2012; Рыженко, 1994; Рыженко и др., 2003; и др.).

Независимо от применяемых методов исследования, выделяются два принципиально разных подхода в объяснении результатов взаимодействия воды с породой. Ряд исследователей формирование состава азотных терм тесно увязывают с составом водовмещающих пород (Басков, Судариков, 1989; Крайнов и др., 1983, 2004, 2012; Deng et al., 2011; Seelig, Bucher, 2010; и др.). Авторы данной работы именно с этих позиций рассмотрели процессы взаимодействия воды с гранитом среднего состава (Павлов, Чудненко, 2013а), с гранитом и кристаллическим сланцем, распространенными в местах проявлений гидротерм, (Павлов, Чудненко, 2013б; Павлов и др., 2018) и с порфиритом (Павлов и др., 2020). В результате был прослежен не только общий ход эволюционного преобразования растворов рассматриваемых пород, но и выявлены необходимые условия приближения состава модельных растворов к составу природных терм.

В то же время активно разрабатывается представление о том, что накопление, так называемых "избыточных" компонентов в растворе, по отношению к средним их содержаниям в породе, происходит за счет гидрогеохимических процессов в системе "вода-порода" (Замана, 2000; Плюснин и др., 2013: Швариев, 2017: Швариев и др., 2015: 2020: и др.). При этом авторы убеждены, что в породе эти элементы находятся именно в рассеянном состоянии, а определяющим фактором увеличения их концентрации в растворе является уменьшение объема инфильтрационных вод, питающих азотные термы в результате взаимодействия их с породами в десятки и возможно даже в сотни раз (Шварцев, 1975). Неопределенность, существующая в данном вопросе, заставляет исследователей колебаться между этими точками зрения на формирование состава азотных терм (Крайнов, Рыженко, 1996).

В данной работе предпринята попытка дать достаточно определенный ответ на дискуссионные вопросы формирования состава азотных терм в различных по составу породах с помощью количественного изучения процессов физикохимических взаимодействий в системе "вода кристаллическая порода".

#### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Формирование состава азотных терм исследовано путем количественного изучения физикохимических взаимодействий в системах "водагранит" и "вода–порфирит" с помощью программного комплекса Селектор (Карпов, 1981; Чудненко, 2010), в рамках системы Al-Ar-C-Ca-Cl-Mn-F-Fe-K-Mg-Na-P-S-Si-Ti-H-O. В модели представлены практически все наиболее возможные в реальных условиях компоненты водного раствора (167), газы (Ar, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ), в том числе растворенные, и твердые фазы (более 80 минералов), обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс "Селектор" баз термодинамических данных (Berman, 1988; Holland, Powell, 1990; Johnson et al., 1992; Reid et al., 1977; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997). Кремний,

один из весьма проблемных компонентов, не только при проведении аналитических работ, но и в существующих базах данных, представлен в растворе в виде кремнекислоты в форме  $SiO_2^{\circ}$  и иона метакремниевой кислоты  $HSiO_3^{-}$ , взятыми из термодинамических баз данных (Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997).

Исследование проведено по степени протекания гидрогеохимического процесса, которая задавалась путем изменения величины отношения порода/вода при этом масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество породы последовательно увеличивалось от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{0}$  кг. Системы "вода—гранит" и "вода—порфирит" закрыты к атмосфере и имеют постоянную температуру и давление, равные  $100^{\circ}$ С и 250 барам. Эти термодинамические условия достаточно представительны для формирования азотных терм (Барабанов, Дислер, 1968).

Достоверность модели и уровень согласованности термодинамических данных оценивались с помощью многочисленных контрольных расчетов с последующей их верификацией на фактических данных реальных проявлений азотных термальных вод.

В проведенном моделировании взаимодействия "вода—гранит" "вода—порфирит" использовалась "чистая вода", а не природные растворы (дождевая, поверхностная или подземная вода), что позволило рассмотреть закономерности протекания процессов формирования азотных терм за счет гидролитических преобразований породы без влияния наложенных эффектов, зависящих от особенностей конкретных природных объектов.

Состав исследуемых образцов приведен в табл. 1. Как видно, состав гранита синтезирован – петрогенные элементы отвечают их средним значениям в работе (Богатиков и др., 1987), а количество анионогенных элементов, соответствует их средним величинам в работе (Виноградов, 1962). Этот прием достаточно широко применяется в гидрогеохимических работах, как традиционного направления, так и по моделированию. Химический состав образца порфирита из массива Кураминского хребта в Средней Азии, определен в работе (Козлова, Рыбалова, 1965). Важно заметить, что это крайне редкий образец. Однако, редкий он не потому, что такие концентрации вещества редко встречаются в природе, а потому, что в нем реально определены все основные анионогенные элементы. Не касаясь содержания петрогенных элементов, отметим, что количество анионогенных элементов в порфирите многократно превышает их средние концентрации в граните, за исключением хлора, содержание которого чуть ниже среднего значения.

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

Таблица 1. Химический состав горных пород, использованных при моделировании, мас. %

Vourouour	Образец					
KOMHOHEHT	гранит*, **	порфирит***				
SiO <sub>2</sub>	71.57*	48.4				
TiO <sub>2</sub>	0.35*	1.4				
$Al_2O_3$	14.75*	15.75				
$Fe_2O_3$	0.76*	2.53				
FeO	1.5*	5.91				
CaO	1.89*	8.22				
MgO	0.96*	4.41				
K <sub>2</sub> O	4.25*	2.01				
Na <sub>2</sub> O	3.12*	4.59				
MnO	0.07*	0.69				
$P_2O_5$	0.12*	0.71				
S	0.04**	0.17				
С	0.03**	_				
CO <sub>2</sub>	—	3.6				
Cl	0.024**	0.02				
F	0.08**	0.57				
H <sub>2</sub> O	0.51*	1.88				
Сумма	100.02	100.86				

 \* (Богатиков и др., 1987), \*\* (Виноградов, 1962), \*\*\* (Козлова, Рыбалова, 1965).

# РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате взаимодействия воды как с гранитом, так и с порфиритом по мере увеличения степени взаимодействия происходит направленное изменение состава и состояний формирующихся растворов (рис. 1). Растет их минерализация, повышается щелочность, увеличиваются восстановительные свойства. Несмотря на сходный характер изменения этих параметров растворов, они существенно отличаются. На начальных этапах взаимодействия растворы близки по величине минерализации, но в растворе гранита количество растворенных веществ чуть выше, и он обладает меньшими восстановительными свойствами и чуть более повышенной кислотностью. С увеличением степени взаимодействия отмечается флуктуация этих характеристик и затем происходит выход на лидирующие позиции раствора порфирита по величине минерализации, а раствора гранита по интенсивности восстановительных свойств и повышенной щелочности. Преобладание минерализации раствора порфирита над раствором гранита сохраняется в представительном интервале взаимодействий и достигает почти трехкратного превышения.



**Рис. 1.** Изменение величин Eh, pH и минерализации растворов в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом и порфиритом при  $T = 100^{\circ}$ C и P = 250 бар. Растворы: гранита – 1, 3, 5; порфирита – 2, 4, 6; 1, 2 – Eh; 3, 4 – pH; 5, 6 – минерализация.

Весьма примечательным моментом развития обеих систем является то, что при достижении определенной величины отношения взаимодействующих масс различие между данными интегральными характеристиками обоих растворов начинает уменьшаться, а затем и нивелируется. Все выраженные отклонения интегральных характеристик растворов от направленного поступательного их развития, вплоть до инверсии, строго согласованы не только между собой, но и компонентами растворов, и поведением вторичных минеральных образований.

На начальных этапах взаимодействия содержание катионов в обоих растворах, независимо от их минерализации, находится в строгом соответствии с величиной их содержания в породе (рис. 2, рис. 1, табл. 1). Эта строгая зависимость сохраняется до момента появления вторичных минеральных образований, в состав которых входят рассматриваемые катионогенные элементы. В обоих растворах раньше всех прекращается накопление магния, с появлением и увеличением, по мере повышения степени взаимодействия, клинохлора в твердой фазе. Высокое содержание магния в порфирите (табл. 1), обеспечивает лишь его более высокую концентрацию в растворе по сравнению с раствором гранита, но относительно других катионов его присутствие в обоих растворах очень низкое и в масштабе данного рисунка он не представлен. Из всех катионов последним влияние перераспределения вещества между раствором и твердой фазой с момента появления альбита испытывает натрий, тем не менее, его со-



**Рис. 2.** Изменение содержания катионов в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом и порфиритом при  $T = 100^{\circ}$ С и P = 250 бар. Растворы: гранита – 1, 3, 5, порфирита – 2, 4, 6. Компоненты: 1, 2 -Са; 3, 4 -К; 5, 6 -Na.

держание в растворах продолжает с различной интенсивностью увеличиваться до предельного значения для данных систем в исследованном интервале взаимодействий (рис. 1, 2).

В отличие от крайних значений концентраций магния и натрия, которые в данных условиях имеют единичные вторичные образования, представительные группы минералов контролируют поведение в растворе кальция (фторапатит, маргарит, сфен, ломонтит, кальцит, флюорит) и калия (мусковит, аннит, калиевый шпат). Появление этих вторичных твердых фаз на разных этапах взаимодействия обусловливает, с одной стороны, волнообразный характер кривых концентраций кальция и калия в процессе эволюционного развития растворов гранита и порфирита, с другой ограничивает их присутствие на низких уровнях концентраций даже несмотря на значительное превышение их содержания в породе по сравнению с лидером катионов натрием (рис. 2, табл. 1).

Если поведение катионов в обоих растворах имеет довольно сходный характер, то их анионный состав отличается ярко выраженным своеобразием. При взаимодействии воды с гранитом, формирующийся раствор, минерализация которого соответствует широко распространенным значениям минерализации природных азотных терм, имеет гидросиликатный состав с повышен-



**Рис. 3.** Изменение содержания кремниевой кислоты и анионов в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом (а) и порфиритом (б) при  $T = 100^{\circ}$ С и P = 250 бар.  $1 - OH^{-}$ ;  $2 - SiO_{2}^{\circ}$ ;  $3 - HSiO_{3}^{-}$ ;  $4 - HCO_{3}^{-}$ ;  $5 - CO_{3}^{2^{-}}$ ;  $6 - SO_{4}^{2^{-}}$ ;  $7 - HS^{-}$ ;  $8 - F^{-}$ ;  $9 - Cl^{-}$ .

ным содержанием гидроксид иона (рис. 3a). Наряду с гидросиликатным ионом в растворе присутствует недиссоциированная кремниевая кислота, концентрация которой с достаточно раннего этапа взаимодействий сохраняется на одном уровне и общее содержание кремния в растворе определяется поведением гидросиликатного иона.

В отличие от раствора гранита раствор порфирита на этом этапе взаимодействий имеет HCO<sub>3</sub>-HSiO<sub>3</sub> состав с представительными концентрациями фторидного, сульфатного и карбонатного ионов (рис. 3б). Присутствие гидросиликатного иона здесь значительно понижено, причем его значимость уменьшается в основном в связи с ростом фторидного, сульфатного и карбонатного ионов. Поведение недиссоциированной кремниевой кислоты идентично ее поведению в растворе гранита, а вот содержание гидроксид иона намного ниже, поскольку раствор порфирита отличается заметно меньшими щелочными свойствами (рис. 1, 3). Низкое содержание хлора в граните и порфирите обусловило подобные его концентрации в растворах. В растворе гранита представительное развитие получил гидросульфидный ион, незначительное содержание которого в растворе порфирита обозначилось лишь на заключительных стадиях взаимодействия.

При приближении, а тем более при переходе за пределы увеличения концентрации растворов, соответствующих значениям широко распространенных величин минерализации природных азотных терм, состав их становится все более смешанным и сильнее понижается значимость гидросиликатного иона (рис. 1, 3). Если в растворе гранита этот процесс растянут в значительном интервале изменения количества взаимодействующей породы от 1.3 до158 г, то в растворе порфирита он сжат от 0.8 до 10 г. В обоих растворах, несмотря на определенную завуалированность формами нахождения анионогенных элементов, как и у катионов, четко выдерживается последовательность их присутствия в растворе в соответствии с их концентрацией в породе. В растворе гранита это Si, F, S, C, Cl, а в растворе порфирита Si, C, F, S, Cl (табл. 1, рис. 3). Эти зависимости неукоснительно сохраняются до момента, когда вторичные минералы преобразуют направление изменения концентраций компонентов в растворе, представленных данными элементами или содержащими их.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексный анализ растворов гранита и порфирита в ходе их эволюционного преобразования однозначно показал, что не только присут-

ствие, но именно соответствующие концентрации анионогенных элементов в первичной породе, при прочих равных условиях, задают направленность и интенсивность физико-химических взаимодействий в системах и определяют состав и концентрации, как формирующихся растворов, так и твердых фаз. Содержание катионов и анионов в растворе на этапах взаимодействия, когда вторичного минералообразования не происходит, определяется величиной содержания в породе элементов, которые их представляют. Появление вторичных минералов замедляет, прекращает или уменьшает концентрацию элементов в растворе, несмотря на высокое их содержание в породе и увеличение массы породы, взаимодействующей с водой. Это объясняет низкие концентрации магния, высокие содержания натрия и промежуточные значения кальция и калия в составе азотных терм. Крайне важным является тот факт, что геохимическая обстановка исследованных систем является результатом комплексного взаимодействия исходных составов раствора и породы и определяет составы формирующихся растворов и вторичных минеральных фаз на каждом шаге изменения величины отношения порода/вода.

Выше, на примере сопоставления величин минерализации и концентраций гидросиликатного иона модельных растворов в интервале наиболее распространенных значений величин минерализации природных азотных терм было показано, что скорость физико-химических взаимодействий в системе вода—порфирит более чем на порядок выше, чем в системе вода—гранит. Процесс накопления элементов или их соединений в растворах активно протекает до появления вторичных минеральных образований, резко изменяющих прямолинейный характер увеличения их содержания (рис. 2, 3). В этот момент концентрации анионов в растворах достигают максимальных значений, равных (гранит/порфирит, мг/кг H<sub>2</sub>O):

OH<sup>-</sup> (32/16); HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> (271/134); HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (354/481); CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (40/87); HS<sup>-</sup> (6/1); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (592/676); F<sup>-</sup> (177/177); Cl<sup>-</sup> (245/203). Максимальные содержания гидроксидного, гидросиликатного, гидросульфидного и хлоридного ионов в растворе гранита существенно выше, чем в растворе порфирита. Содержание гидрокарбонатных, карбонатных и сульфатных ионов, напротив, выше в растворе порфирита, а концентрации фтора идентичны в обоих растворах. Ион хлора в рассматриваемых системах не имеет вторичных минералов и не участвует в перераспределении вещества между компонентами и фазами, он проявляет только накопительные свойства, поэтому линейный характер его поведения в растворе определяется только его содержанием в первичной породе во всем исследованном интервале взаимодействий.

Таким образом, несмотря на резко различное содержание углерода, серы и фтора в исследованных образцах их максимальные содержания в растворах оказываются либо равны, либо в определенной степени сопоставимы. Однако, как хорошо видно на рис. 3, эти значения достигаются при весьма различных количествах взаимодействующей с водой породы, отличающихся друг от друга от единиц, до многих сотен граммов: (гранит/порфирит, г): ОН<sup>-</sup> (6/13); HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> (6/13); HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (501/20); CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (501/13); HS<sup>-</sup> (50/200); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (794/158); F<sup>-</sup> (316/40); Cl<sup>-</sup> (1000/1000). Наибольшие различия массы породы свойственны сере, углероду и фтору, тем элементам, содержание которых значительно отличается в образцах породы (табл. 1) и со всей очевидностью свидетельствует об определяющей роли не только присутствия, но главным образом концентрации анионогенных элементов на активность протекания гидрогеохимических процессов.

Вторичные минералы, активно образовывающиеся на ранних этапах взаимодействий в растворе порфирита, приостановили его развитие, несмотря на значительное увеличение количества породы вступающей во взаимодействие. В растворе гранита они проявились гораздо позже, и он развивался. Вначале, после приостановки развития в результате появления в твердой фазе альбита медленно, а по мере увеличения в объеме взаимодействующей породы углерода, серы, хлора и фтора процесс этот значительно активизировался. Наконец, на заключительном этапе исследованного интервала взаимодействий влияние вторичных минеральных образований в обеих системах сравнялось, и в результате выровнялись значения интегральных характеристик растворов, катионов и анионов (рис. 1-3).

Из изложенного выше очевидно, что при содержании в породе анионогенных элементов на уровне их концентраций, соответствующих средним значениям, как это предполагается в работах (Замана, 2000; Крайнов, Рыженко, 1996; Плюснин и др., 2013; Шварцев, 2017; Шварцев и др., 2015, 2020; и др.) растворы в этих породах, с минерализацией соответствующей минерализации азотных терм, могут иметь только HSiO<sub>3</sub>-Na coстав. Увеличение степени взаимодействия такой породы с водой, что привлекается для объяснения формирования азотных терм упомянутыми и другими исследователями, разделяющими данный подход к проблеме, действительно, приводит к накоплению в растворе гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных ионов в количествах, сопоставимых с их значениями в природных термах, но при этом минерализация многократно, а содержание фтора на порядки, превышает эти величины в реальных растворах. Поэтому объяснение формирования состава азотных терм, на основе прослеживания накопления отдельных компонентов раствора в отрыве от комплексного анализа системы в целом, как показывают проведенные расчеты, не соответствует действительности.

Тем не менее, весьма своеобразный HSiO<sub>3</sub>–Na состав модельного раствора гранита, имеет свои аналоги среди природных азотных терм, которые, как установлено в ряде работ и обобщено в (Крайнов и др., 2012), при соответствующем методическом подходе проведения полевых работ, выявлены в различных регионах. Это, с большой долей уверенности, позволяет утверждать, что распространение азотных терм HSiO<sub>3</sub>–Na состава имеет более широкое развитие в кристаллических породах, чем это известно в настоящее время.

Формирующийся в весьма ограниченном интервале взаимодействий НСО3-Na состав растворов порфирита, с высоким содержанием F (25- $30 \text{ мг/кг H}_2\text{O}$ ), соответствует составу терм кульдурского типа (Ломоносов, 1974), распространенным в горных сооружениях различных регионов мира (Барабанов, Дислер, 1968; Крайнов, 1973; Шпейзер, 1992; Michard, 1990; и мн. др.). Таким образом, состав формирующихся растворов, как это и предполагалось в работах (Басков, Суриков, 1989; Крайнов и др., 2012; Павлов, Чудненко, 2013а) и установлено количественными исследованиями процессов физико-химических взаимодействий в системе "вода-порода" (Павлов, Чудненко, 2013б; Павлов и др., 2018, 2020), определяется составом взаимодействующей с водой породы.

Собранная авторами коллекция составов пород на различных месторождениях и проявлениях азотных терм, анализ данных геологических съемок, а также результатов многочисленных геологических и геохимических исследований распространения анионогенных элементов в кристаллических породах, указывают на высокую степень их неоднородности как в плане, так и в разрезе (Булдыгеров, Собаченко, 2005; Бушляков, Холоднов, 1986; Коваль, 1998; Комаров, 1978; Саньков и др., 1991; Соловьев и др., 1967; Таусон, 1977; Fuge, Power, 1969; и мн. др.). Эти результаты выявили весьма неблагополучную картину. С одной стороны, представление о распространении анионогенных летучих в кристаллических породах крайне ограничено, а с другой – как правило, отсутствие совместного их определения. Их определение фрагментарно и в значительной степени имеет одиночный характер. Оказалось, что из анионогенных элементов более всего изучен фтор, менее охарактеризован углерод, слабо сера и имеются лишь единичные определения хлора. Именно это обстоятельство заставляет исследователей при изучении системы "вода-порода" использовать средние концентрации анионогенных летучих, либо прибегать к синтезу состава пород, используемых при изучении процессов

физико-химических взаимодействий в системе "вода—порода". Оба эти приема были использованы авторами данной работы в более ранних исследованиях.

#### выводы

Комплексный анализ модельных растворов гранита и порфирита однозначно показал, что формирование состава растворов в ходе эволюционного развития системы "вода—порода" определяется не только наличием, но и концентрацией в породе анионогенных элементов. Именно это обстоятельство обусловливает создание свойственной данной системе геохимической обстановки, в которой, при прочих равных условиях, в результате взаимодействия исходных составов раствора и породы на каждом этапе изменения величины отношения порода/вода определяются концентрации и формы нахождения компонентов в растворе и его минерализация, порядок и интенсивность формирования вторичных минеральных образований.

Появление вторичных минеральных образований на определенных этапах взаимодействия замедляет, прекращает или уменьшает поступление элементов в раствор. Формирование из представительного ряда возможных вторичных минеральных фаз конкретных минералов в определенном количестве в соответствующей обстановке, объясняет низкие концентрации магния, высокие содержания натрия и промежуточные значения на низком уровне кальция и калия. Полученные результаты объясняют низкие и очень низкие значения минерализации азотных терм, высокое содержание в них кремния и возможность формирования не только кульдурского, но и других типов азотных термальных вод в достаточно ограниченном, меньшем, чем это установлено в данной работе, интервале взаимодействий при соответствующих концентрациях анионогенных элементов в породе.

Современные широко распространенные азотные термы не могут быть сформированы в породах, содержащих анионогенные элементы на уровне их средних значений. Поэтому именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физикохимического процесса обусловливает формирование химического состава современных азотных термальных вод. Решение этого вопроса связано не только с познанием формирования азотных терм, но и гидрогеохимических процессов в целом и является ключевой проблемой современной гидрогеохимии. Разработанность этой проблемы находится в начальной стадии, поэтому исследование природных гидрогеохимических процессов на количественном уровне невозможно без основательного изучения анионогенных элементов в породе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипов Б.С. (2009) Химический состав и металлоносность термальных вод Северо-Восточного Сихотэ-Алиня (Дальний Восток). *Тихоокеанская геология*. **28**(4), 116-122.

Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. (1968) Азотные термы СССР. М.: Недра, 198 с.

Басков Е.А., Суриков С.Н. (1989) Гидротермы Земли. Л.: Недра, 245 с.

Богатиков О.А., Косарева Л.В., Шарков Е.В. (1987) Средние химические составы магматических горных пород: Справочник. М.: Недра, 152 с.

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В. (2006) Геохимические структуры полиметаллических жил выполнения и параметры гидротермального рудообразования. *Геохимия*. (11), 1218-1239.

Borisov M.V., Bychkov D.A., Shvarov Yu.V. (2006) Geochemistry structure of base-metal filling veins and parameters of hydrothermal ore formation. *Geochem. Int.* **44**(11), 1129-1147.

Борисов М.В., Волкова М.М. Бычков Д.А. (2016) Оценка источника вещества полиметаллических жил Джимидонского месторождения (Северная Осетия, Россия) на основе распределения редкоземельных элементов в рудах и вмещающих породах. *Геохимия*. (4), 371-388.

Borisov M.V., Bychkov D.A., Volkova M.M. (2016) Ore sources of the base-metal veins at the Dzhimidon deposit, North Ossetia, Russia: evidence from REE distribution in the ores and host rocs. *Geochem. Int.* **54**(4), 346-361.

Булдыгеров В.В., Собаченко В.Н., (2005) Проблемы геологии Северо-Байкальского вулкано-плутонического пояса. Иркутск: ИГУ, 184 с.

Бушляков И.Н., Холоднов В.В. (1986) Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука, 192 с.

Виноградов А.П. (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*. (7), 555-571.

Замана Л.В. (2000) О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны. ДАН. **372**(3), 361-363.

Карпов И.К. (1981) Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 247 с.

Коваль П.В. (1998) Региональный геохимический анализ гранитоидов. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ, ОИГГМ, 491 с.

Козлова П.С., Рыбалова Э.К. (1965) Геологическое положение и особенности петрографического и химического составов верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрен (Средняя Азия). Геология и геохимия гранитных пород. (Под ред. Коптева-Дворникова В.С.). М.: Наука, 82-143.

Комаров П.В. (1978) *Поиски оруденения по петрогенным* элементам, фтору и сере. М.: Наука. 146 с.

Крайнов С.Р. (1973) Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 296 с. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. (1996) Моделирование геохимических процессов в системе гранит/вода с летучими анионогенными (Cl, S, C) компонентами в связи с дискуссионными вопросами геохимии термальных подземных вод. *Геохимия*. (3), 228-241.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. (1997) Анализ проблемы происхождения хлоридных подземных вод и рассолов в массивах кристаллических пород методами термодинамического моделирования геохимических процессов в системах гранит/вода. *Геохимия*. (10), 1035-1057.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Соломин Г.А. (2004) Физико-химическое компьютерное моделирование качества подземных вод: Фундаментальные основы. Фтороносные воды. *Геохимия*. (3), 319-331.

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Solomin G.A., (2004) Physicochemical Computer Simulation of Groundwater Quality: Fundamentals. Fluorine-Bearing Waters. *Geochem. Int.* **42**(3), 264-275.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Шваров Ю.В. (1983) Возможности и ограничения физико-химического моделирования на ЭВМ взаимодействий вода—порода при решении вопросов формирования химического состава подземных вод. *Геохимия*. (9), 1342-1359.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Изд. второе, дополненное. М.: ЦентрЛитНефтегаз, 672 с.

Кулаков В.В. (2011) *Геохимия подземных вод Приамурья.* Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 254 с.

Кулаков В.В. (2014.) Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья. *Тихоокеанская геология*. (5), 66-79.

Кулаков В.В., Сидоренко С.В. (2017) *Минеральные, воды и лечебные грязи Приамурья*. Хабаровск: Изд-во ДВМГУ, 474 с.

Ломоносов И.С. (1974) Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 166 с.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии (1988). М.: Недра, 254 с.

Павлов С.Х., Чудненко К.В. (2013а) Формирование азотных терм: моделирование физико-химических вза-имодействий в системе "вода—гранит". *Геохимия*. (12), 1090-1104.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., (2013) Formation of Nitrogen-Rich Hot Springs: Modeling Physicochemical Interactions in a Water-Granite System *Geochem. Int.* **51**(12), 981-993.

Павлов С.Х., Чудненко К.В. (20136) Физико-химические взаимодействия в системе "вода-порода" в условиях формирования азотных терм. Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. (82–95).

Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. (2018) Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины *Геодинамика и тектонофизика.* **9**(1), 221-248.

Павлов С.Х., Чудненко К.В., Хромов А.В. (2020) Моделирование формирования фторидных азотных терм в системе вода—кристаллическая порода *Геодинамика и тектонофизика*. **11**(2), 378-396.

Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. (2013) Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны. *Геология и геофизика*. **54**(5), 647-664.

Рыженко Б.Н. (1994) Физико-химические основы гидрогеохимических и гидротермальных процессов. *Геохимия*. (6), 825-835.

Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В. (2003) Физико-химические факторы формирования состава поземных вод (верификация модели "порода—вода"). *Геохимия.* (6), 630-640.

Ryzhenko B.N., Krainov S.R., Shvarov Yu.V. (2003) Phisicochemical factors forming the composition of natural waters: verification of the rock-water model *Geochem. Int.* **41**(6), 565-575.

Саньков В.А., Днепровский Ю.И., Коваленко С.Н., Борняков С.А., Гилева Н.Г., Горбунова Н.Г. (1991) Разломы и сейсмичность Северо-Муйского геодинамического полигона. Новосибирск: Наука, 111 с.

Соловьев А.Т., Чупров В.В., Мойжес И.Б. (1967) Геохимические особенности поведения фтора в щелочных породах Западного Забайкалья. *Геохимия*. (3), 321-329.

Таусон Л.В. (1977) Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 268 с.

Челноков, Г.А., Калитина Е.Г., Брагин И.В., Харитонова Н.А. (2014) Гидрогеохимия и генезис термальных вод источника Горячий Ключ, Приморье (Дальний Восток России). *Тихоокеанская Геология*. **33**(6), 99-110.

Чудаев О.В., Чудаева В.А. (2009) Состав и генезис гидротермальных систем областей островодужного вулканизма. *Вестник ДВО РАН*. (4), 24-29

Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 287 с.

Шварцев С.Л. (1975) О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах. *Геохимия*. (6), 905-917.

Шварцев С.Л. (2017) Механизмы концентрирования фтора в азотных термах. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринггеоресурсов **328**(12), 105-117.

Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г. (2015) Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования. *Геохимия*. (8), 720-733.

Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G. (2015) Equilibrium of Nitrogen-Rich Spring Waters of the Baikal Rift Zone with Host Rock Minerals as a Basis for Determining Mechanisms of Their Formation. *Geochem. Int.* **53**(8), 713-725.

Шварцев С.Л., Зиппа Е.В., Борзенко С.В. (2020) Природа низкой солености и особенности состава термальных вод провинции Цзянси (Китай). *Геология и геофизика*. **51**(2), 243-262.

Шпейзер Г.М. (1992) Гидрохимия минеральных вод горно-складчатых областей. Иркутск: ИГУ. 240 с. Dolejs D., Wagner T. (2008) Thermodynamic Modeling of Non-Ideal Mineral–Fluid Equilibria in the System Si–Al– Fe–Mg–Ca–Na–K–H–O–Cl at Elevated Temperatures and Pressures: Implications for Hydrothermal Mass Transfer in Granitic Rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(2), 526-553.

Dutova E.M., Nikitenkov A.N., Pokrovsky V.D., Banks D., Frangstad B.S., Parnachev V.P. (2017) Modeling the Dissolution and Reprecipitation of Uranium under Oxidation Conditions in the Shallow Groundwater Circulation Zone. *J. Environ. Radioact.* 178–179, 63-76.

Chae G.T., Yun S.T., Mayer B., Kim K.-H., Kim S.Y., Kwon J. S., Kim K., Koh Y.-K. (2007) Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Sci. Total Environ.* (385), 272-283.

Cuccuru S., Deluca F., Mongelli G., Oggiano G. (2020) Granite- and andesite-hosted thermal water: geochemistry and environmental issues in northern Sardinia, Italy. *Environ. Earth Sci.* (79), a. n. 257.

Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. (2011) Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (75), 4476-4489.

Fuge R., Power G.M., (1969) Chlorine and Fluorine in Granitic Rocks from SW England. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**(7), 888-893.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUP-CRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Computers Geosci.* (18), 899-947.

Lottermoser B.G. and Cleverley J.S. (2007) Controls on the genesis of a high-fluoride thermal spring: Innot Hot Springs, north Queensland. *Australian J. Earth Sciences*. (54), 597-607.

Michard, G. (1990) Behaviour of Major Elements and Some Trace Elements (LI, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in Deep Hot Waters from Granitis. Areas. *Chem. Geol.* (89), 117-134.

Seelig U., Bucher K. (2010) Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(9), 2581-2595.

Chatterjee S., Dutta A., Gupta R. K., Sinha U.K. (2022) Genesis, evolution, speciation and fluid-mineral equilibrium study of an unexplored geothermal area in Northeast Himalaya, India. *Geothermics*. (105), n. a., 102483.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueuos ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(5), 907-950.

Žáček V., Rapprich V., Šíma J., Škoda R., Laufek F., Legesa F. (2015) Kogarkoite,  $Na_3(SO_4)F$ , from the Shalo hot spring, Main Ethiopian Rift: implications for F-enrichment of thermal groundwater related to alkaline silicic volcanic rocks. J. Geosciences, **60**, 171-179

Zhang W, Zhou1 L., Tang1 H., Li H., Song W., Chen Z. (2015) Modeling geochemical factors controlling fluoride concentration in groundwater. *Arab J Geosci.* (8), 9133-9147.

# СРЕДООБРАЗУЮЩИЙ ЭФФЕКТ ПУЗЫРЬКОВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ В ГОЛУБОЙ БУХТЕ (ЧЕРНОЕ МОРЕ): КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ И БАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЫ

© 2023 г. Т. В. Малахова<sup>*a*, \*</sup>, А. И. Мурашова<sup>*a*</sup>, И. Н. Иванова<sup>*b*</sup>, А. А. Будников<sup>*b*</sup>, Л. В. Малахова<sup>*a*</sup>, Е. А. Краснова<sup>*c*, *d*</sup>, О. А. Рылькова<sup>*a*</sup>, Н. В. Пименов<sup>*e*</sup>

<sup>а</sup>Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, ул. Нахимова, 2, Севастополь, 299011 Россия <sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики моря и вод суши, Воробьевы горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, Воробьевы горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия <sup>e</sup>Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр

"Фундаментальные основы биотехнологии" РАН, Ленинский проспект, д. 33, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru Поступила в редакцию 20.04.2022 г. После доработки 29.05.2022 г. Принята к публикации 07.07.2022 г.

Пузырьковая и флюидная разгрузка морского дна может влиять на газовый состав воды, в том числе на содержание растворенного кислорода. В летние сезоны в период с 2019 по 2021 гг. в районе мелководных метановых сипов Гераклейского полуострова были проведены серии вертикального профилирования гидрологических параметров воды (концентрации растворенного кислорода О<sub>2</sub>, температуры T, солености S, скорости течения U). Район исследований представлял собой подводный выступ с разломами в виде трех каньонов, сложенных плотными известняками, в двух из которых были обнаружены пузырьковые газовыделения. Показана значительная вариабельность О<sub>2</sub> в каньонах, где наблюдались газовыделения: от 0.1 мг/л (1%) до 5.8 мг/л (80%) в придонном слое на фоне нормоксии на фоновых площадках. Гипоксия в придонных слоях над местом газовыделений устанавливалась в условиях отсутствия турбулентности и наличия температурной стратификации. Показано снижение S с глубиной, максимальная разница значений достигала 0.4‰. В компонентном составе пузырькового газа преобладал метан (68.5-75.5%), изотопный состав углерода метана пузырькового газа δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> за период исследований изменялся от −67.9‰ (2019 г.) до −59.8‰ (2020 г.). Это свидетельствует о преобладании СН<sub>4</sub> микробного генезиса, и различных условиях его образования и созревания в разные периоды исследований. В районах газовыделений обнаружены бактериальные пленки, основу которых составляли сероокисляющие бактерии.

**Ключевые слова:** метановые сипы, растворенный кислород, гипоксия, термохалинная структура воды, бактериальные маты, сероокисляющие бактерии, изотопный состав углерода, Черное море **DOI:** 10.31857/S0016752523030081, **EDN:** MCZGGW

## введение

Растворенный кислород является эссенциальным веществом для аэробных сообществ, обитающих в водных экосистемах. Его сезонные и суточные тренды хорошо известны, описаны в литературе и сводятся к балансу процессов продукции, потребления и перераспределения, на которые влияют температура, соленость, солнечная радиация, течения и т.п. (Vaquer-Sunyer, 2008; Garcia-Soto et al., 2021). Также на содержание растворенного кислорода могут влиять локальные факторы, к которым можно отнести струйные и флюидные газовыделения из дна (Bruchert et al., 2009; Будников, 2019; Li et al., 2021). Влияние этих факторов в настоящее время изучено не в полной мере.

Струйные метановые газовыделения (сипы) широко распространены на активных и пассивных континентальных окраинах в Мировом океане (Judd, 2009). Исследования, проведенные на различных бассейнах, показали, метановые сипы могут приводить к снижению содержания кислорода в придонных водах до гипоксических и аноксических уровней. Этот эффект может наблюдаться как в течение нескольких дней (Будников, 2019), так и нескольких тысячелетий и более (Bruchert et al., 2009; Li et al., 2021).

Изменение концентрации кислорода в местах метановых сипов происходит вследствие совокупности нескольких процессов: расхода на аэробное окисление метана микробным сообществом; расхода на окисление сероводорода, выделяющегося как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений; взаимообмена компонентов пузырькового газа с растворенным кислородом в толще воды, и последующего выноса кислорода вместе с пузырьком в атмосферу.

С момента первого обнаружения в 1989 году и по настоящее время сипы в Черном море были зарегистрированы практически на всей акватории от прибрежного мелководья до глубины 2084 м (Егоров и др., 2011; Леин, Иванов, 2009). Последнее десятилетие особое внимание уделялось биогеохимическим исследованиям мелководных сипов в прибрежных районах Крыма, распространенных от мыса Тарханкут на западе полуострова до бухты Двуякорной на юго-востоке (Егоров и др., 2012; Bryukhanov et al., 2018; Тимофеев и др., 2014; Budnikov et al., 2020; Malakhova et al., 2015; Pimenov et al., 2018; Tarnovetskii et al., 2018; Егоров и др., 2018). Газовыделения в описываемых районах характеризуются различной активностью и периодичностью. По интенсивности и активности пузырьковой разгрузки выделяются спорадические, сезонные и круглогодичные сипы. Большинство прибрежных сипов Крыма имеет биогенную природу с преобладанием в компонентном составе метана (Малахова и др., 2020). При этом, по сравнению с глубоководными районами Черного моря, количество метана в компонентном составе пузырькового газа прибрежных сипов значительно ниже. Также в пузырьковом газе может содержаться азот, углекислый газ, сероводород и другие газы в следовых количествах. Сероводород в составе пузырькового газа, биогенного или термохимического происхождения (Machel et al., 1995), может быть токсичными или даже смертельными при некоторых обстоятельствах (Etiope et al., 2006).

Наиболее подробно изучены сипы Гераклейского полуострова, находящегося на юго-западе Крыма (Егоров и др., 2012; Пименов и др., 2013; Bryukhanov et al., 2018; Pimenov et al., 2018; Малахова и др., 2020). Геоморфология Гераклейского полуострова характеризуется наличием систем разломов ортогонального и диагонального простирания (Иванов и др., 2009). Основной гидрогеологической особенностью района является наличие карстовых известняковых плато, сформированных верхнеюрскими известняками большой мощности (500 м и более). Эта территория – мощный аккумулятор вод атмосферных осадков и основная зона формирования и питания подземных вод района.

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

Высокодебитные субмаринные источники со значительными ареалами распространения выявлены в районе мыса Айя, где карстующиеся известняки верхнеюрского возраста погружаются ниже уровня моря (Пасынков и др., 2017; Кондратьев и др., 2010). Известно, что грунтовые воды, обогащенные биогенными элементами, могут быть как непосредственно носителями растворенных газов, в том числе содержать высокие концентрации CH<sub>4</sub> (Lecher et al., 2016; Pierre et al., 2014), так и косвенно стимулировать газовую разгрузку, способствуя развитию донных микробных сообществ (Burnett et al., 2003; Whiticar et al., 2002).

Пузырьковые выходы в прибрежном районе Гераклейского полуострова в Голубой бухте у мыса Феофан впервые были зарегистрированы авторами в 2015 г. Летом 2019 г. над площадкой газовыделений была проведена серия зондирований с целью определения вертикального распределения гидрологических параметров (температуры (Т), солености (S), концентрации растворенного кислорода  $(O_2)$ , а также модуля скорости течения (U)). Результаты показали низкое содержание растворенного кислорода и небольшое распреснение в придонном слое воды. Описанные особенности распределения гидрологических параметров связывались с наличием пузырьковой разгрузки и геоморфологией исследуемого района (Малахова и др., 2021).

В 2020–2021 гг. были продолжены исследования средообразующего эффекта пузырьковых газовыделений у мыса Феофан. Целью работы было установить устойчивость во времени эффекта деоксигенации воды над сипами и провести микроскопические исследования микробных сообществ на поверхности донных осадков.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Геоморфология района исследований

Мыс Феофан расположен в открытой части и выдается в море приблизительно на 150 метров (44.559569° с.ш., 33.400730° в.д.). Оконечность мыса сложена плотными известняками, образующими приглубленный на 3 метра бенч, шириной около 50 метров, окружающий мыс (рис. 1а, 1б) (Современное состояние...2015). В подводной части прослеживаются разломы в виде 3 каньонов глубиной около 10 метров: западный (ЗК), центральный (ЦК) и восточный (ВК) (рис. 1б). Они являются путями транспортировки детритного и органического материала к подножию бенча. В двух из этих каньонов (ЗК и ЦК) неоднократно наблюдались многочисленные пузырьковые газовыделения. Дно газовыделяющих каньонов устлано полуметровым слоем детритных отложений с большим содержанием отмерших тканей макрофитов, покрытых бактериальными пленками
Рис. 1. Схема подводного рельефа дна (а) и фотография оконечности мыса Феофан с квадрокоптера (б), стрелками отмечены западный (ЗК), центральный (ЦК) и восточный каньоны (ВК) пунктирной линией отмечены их границы; подводные фотографии зонда RCM 9 LW AANDERAA во время зондирования (в) и пузырьковых газовыделений в западном каньоне (г).

(рис. 1г). В подводной части мыс окружен песчаными наносами, свободными от растительности, из которых также были отмечены спорадические пузырьковые выходы меньшей интенсивности. На песке под скальными навесами были обнаружены бактериальные пленки небольшого размера.

#### Измерения гидрологических параметров

Измерения гидрологических параметров в месте газовыделений у мыса Феофан проводились 30 июля (два зондирования над сипами) и 3 августа 2019 г. (три зондирования над сипами и одно на фоновой станции), 14 августа 2020 г. (четыре зондирования над сипами и одно на фоновой станции) и 19 июля 2021 г. (4 зондирования над сипами и 2 на фоновой станции). В качестве фоновых станций были выбраны районы без видимых признаков газовыделений (пузырьковых высачиваний, сульфуретт, бактериальных матов) в непосредственной близости от района газовыделений. В 2021 г. в качестве фонового измерения выполнялось вертикальное профилирование в ВК, где за время экспедиций ни разу не наблюдались струйные газовыделения, а рельеф идентичен рельефу в местах высачиваний.

Измерения проводили при помоши многопараметрического зонда RCM 9 LW AANDERAA INSTRUMENTS (Норвегия) с допплеровским регистратором скорости течения, датчиками температуры (T), электропроводности (Ск), и концентрации растворенного кислорода (О<sub>2</sub>) (рис. 1 в). Точности измерений T, Ск и O<sub>2</sub> составляли 0.02°С, 0.02 мСм/см и 0.25 мг/л соответственно. Вертикальные профили были сняты с дискретностью 1 м, на каждом горизонте получено не менее 3 значений, которые в последующем усреднялись для построения профилей вертикального распределения параметров. Соленость воды рассчитывалась по измеренным температуре Т и электропроводности Ск по формулам, представленным в работе (Зори и др., 2000). Насыщение О<sub>2</sub> воды рассчитывали по табличным значениям растворимости О<sub>2</sub> с учетом температуры и солености воды (Зубов, 1931).

#### Расчет градиентных чисел Ричардсона Ri

По данным 2019, 2020 и 2021 гг. для всех трех каньонов было рассчитано градиентное число Ричардсона *Ri*, характеризующее устойчивость

стратифицированной среды к развитию турбулентности (1):

$$Ri = -\frac{g}{\rho} \frac{d}{dz} / \left(\frac{du}{dz}\right)^2, \qquad (1)$$

где  $\rho$  — плотность воды, z — глубина, u — скорость течения.

Для развития турбулентности в стратифицированном течении необходимо выполнение условия Ri < 0.25 (Носов, 2013).

# Отбор проб пузырькового газа и анализ углеводородного и изотопного состава $\delta^{13}C_{VPDB}$ метана пузырькового газа

Пробы пузырькового газа отбирали дайверы конусными ловушками непосредственно из струйных газовыделений в виалы объемом 25 мл. После заполнения виалы пузырьковым газом виала герметично закрывалась под водой резиновой пробкой и завальцовывалась алюминиевой крышкой. Для последующего хранения в лабораторных условиях в виалу вводилось 5 мл насыщенного раствора NaCl в качестве запирающего слоя.

Газохроматографическое измерение углеводородного состава пузырькового газа проводили на хроматографе Hewlett Packard 5890 с пламенноионизационным детектором. Количественное определение метана проводили методом внешнего стандарта, предварительно определив область концентраций с линейным откликом детектора. Средняя относительная ошибка измерений оценена как 10%. Гомологи метана от этана до гексана в пробах количественно не идентифицировали.

Величину  $\delta^{13}$ С метана измеряли на газовом хроматографе TRACE GC (Thermo Fisher Scientific Inc, Германия), совмещенном с изотопным масс-спектрометром Delta Plus (Thermo Fisher Scientific Inc, Германия) в 2019 г., и на масс-спектрометре изотопных отношений Delta V. Advantage (Finnigan, Бремен, Германия) с пробоподготовкой на линии GC Isolink, включающей газовый хроматограф Trace GC Ultra и приставку Isolink с окислительным реактором в 2020 г.

Проба газа объемом 0.1 мл закалывалась в газовый хроматограф. Разделение компонентов газа осуществлялось на колонке CP-PoraPLOT (27.5 м  $\times$  0.32 мм  $\times$  10 мкм) в потоке газа-носителя гелия. Для определения изотопного состава углерода в метане и углекислоты использовалась постоянная температура колонки – 40°С. Для определения изотопного состава углерода гомологов метана температура в ходе измерения изменялась от 35 до 180°С с шагом 5°С в минуту. Из колонки хроматографа проба попадала в окислительный реактор (никелевая трубка, заполненная медной и никелевой проволокой, периодически регенерируемая в потоке кислорода), нагретый до

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

1030°С, где компоненты газа окислялись до углекислого газа. Через интерфейс ConFlo IV проба поступала в камеру масс-спектрометра, где анализировался изотопный состав углерода ( $\delta^{13}$ C). Изотопный состав углерода метана и его гомологов выражается в ‰ относительно VPDB. Был определен изотопный состав метана и его гомологов до C5. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходит в среднем за пределы ±0.2‰.

# Световая и электронная микроскопия образцов бактериальных матов

Образцы мата отбирали пластиковыми шприцами объемом 5 мл, фиксировали 90% этиловым спиртом до конечной концентрации 50%. Далее образцы транспортировали в лабораторию, где готовили препараты для анализа.

Для световой микроскопии каплю суспензии клеток помещали на предметное стекло, закрывали покровным и исследовали с помощью микроскопа AxioImager.M2 ("CarlZeiss", Германия) с цифровой камерой AxioCam 503 mono и компьютерным программным обеспечением Zenblue 2012 при увеличении ×1000.

При подготовке образцов для сканирующего электронного микроскопа 1-2 мл пробы дофиксировали в течение 1 часа глутаровым альдегидом. приготовленным на стерильной морской воде (конечная концентрация фиксатора в пробе составляла 2.5%). Пробу концентрировали на мембранном фильтре с диаметром пор 0.2 мкм (производства ОИЯИ, г. Дубна, Россия). Далее проводили дегидратацию, используя серию разведения этанола: 20, 30, 50, 75, 96, 100% (Bratbak et al., 2018). Для сушки образцов в критической точке (1.5-2.5 ч) использовали устройство Leica EM СРD300 (Германия). Для напыления (Au/Pd; 0.5-1.0 мин.) применяли прибор Leica EM ACE200 (Германия). Просматривали образцы с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром Hitachi SU3500 (Япония), при увеличении от ×500 до ×3500.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Вертикальное профилирование гидрологических параметров воды

На рис. 2 показаны вертикальные профили температуры T (рис. 2а, 2г), солености S (рис. 2б, 2д), содержания растворенного кислорода O<sub>2</sub> и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (рис. 2в, 2е) над площадкой газовыделений в ЗК и на фоновой станции, полученные 30 июля и 3 августа 2019 г.

**30 июля 2019 г.** в ЗК на глубине ниже 8 м наблюдался выраженный термоклин, температура



**Рис. 2.** Вертикальное распределение температуры T(a, r), солености S (б, д), содержания растворенного кислорода  $O_2$  и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (в, е) над площадкой газовыделений в ЗК и на фоновой станции (фон) 30 июля и 3 августа 2019 г. (Малахова и др., 2021). В круглых скобках указано время начала зондирования.

менялась с 24.4°С у поверхности до 18.8°С около дна (рис. 2а). На фоновой станции температура воды с глубиной практически не менялась: у поверхности она отличалась от температуры у дна на 0.3°С. На фоне небольших флуктуаций и относительно равномерного распределения по глубине для фоновой станции, наблюдалось уменьшение солености в газовылеляющем каньоне от 18.31% на поверхности до 18.05‰ вблизи дна. Аналогичный тренд был отмечен и в распределении концентрации растворенного кислорода (рис. 2в). В приповерхностном 5-ти метровом слое концентрации O<sub>2</sub> на фоновой станции и в ЗК были практически равны и составляли 7-7.1 мг/л (87-88% насыщения). Тогда как глубже 8 м в 3К содержание кислорода резко снижалось, до значений 0.2-0.5 мг/л в придонном слое, что соответствует 6-9% насыщения. На фоновой станции снижение концентрации кислорода в придонных слоях отмечено не было.

**З августа 2019 г.** как на фоновой станции, так и в каньоне наблюдался термоклин с меньшим градиентом по глубине, но с аналогичным перепадом температур около 6°С между поверхностью и придонным слоем (рис. 2г). Отмечено изменение температурного распределения при различных зондированиях, наиболее выраженное в слое от 6 до 8 м, чего не наблюдалось в предыдущей серии зондирований, проведенной 30 июля. Характер вертикального распределения солености воды в каньоне над сипом также менялся на протяжении измерений: минимум солености 18.02‰ был измерен у дна при 2-ом зондировании (11:30), а для 3-его зондирования (12:30) на расстоянии 3 м от дна – 18.01‰ (рис. 2д). Отличия в вертикальном распределении растворенного кислорода О2 в 3К и на фоновой станции, обнаруженные во время измерений 30 июля, также отмечены 3 августа (рис. 2е). Ниже глубины 8 метров в ЗК наблюдалось снижение концентрации О2 до значений менее 3 мг/л, а при втором зондировании (11:30) менее 1 мг/л. В области термоклина и в верхнем более прогретом слое содержание О2 в ЗК и на фоновой станции практически совпадало и составляло, соответственно, 7.9-8 мг/л и 7.1-7.3 мг/л. Насыщенность О2 над сипом в ЗК в придонной области составляла 14%, в то время как



**Рис. 3.** Вертикальное распределение температуры T(a, r), солености S (б, д), содержания растворенного кислорода  $O_2(B, e)$  и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (в, е) в западном (ЗК), центральном (ЦК) и восточном каньоне (ВК) в августе 2020 и 2021 гг. и на фоновой станции в 2020 г. В круглых скобках указано время начала зондирования.

около поверхности на обеих станциях — 88—89%, а в районе термоклина свыше 100%.

Вблизи дна в каньоне в 2019 г. присутствовал придонный поток, скорость которого составляла 0.04—0.08 м/с, направление потока юго-запад (вдоль каньона), что не совпадало с направлением скоростей, зарегистрированных в вышележащих слоях, и, вероятно, преимущественно определялось батиметрией дна. Толщина придонного потока соответствовала зоне повышенной плотности и составляла 2.5 м.

В августе 2020 г. была проведена серия зондирований во всех трех каньонах и на фоновой станции, в 2021 г. также во всех каньонах, отдельно на фоновой станции в 2021 г. измерения не проводились. Данные вертикальных распределений температуры T, солености S, содержания растворенного кислорода O<sub>2</sub> и расчетное значение его насыщения приводятся на рис. 3.

В августе 2020 г. температура в 3К и ЦК с глубиной понижалась на  $0.2^{\circ}$ С, в то время как в ВК и на фоновой площадке оставалась практически без изменений. Содержание растворенного кислорода  $O_2$  с глубиной уменьшалось с 7.3 до 5.8 мг/л и с 7.6 до 6.8 мг/л в 3К и ЦК соответсвенно. На фоновой площадке содержание O<sub>2</sub> увеличивалось около дна на 0.2 мг/л. В ВК, где не было обнаружено сипов, содержание O<sub>2</sub> оставалось практически равномерным по всей глубине. Уменьшение степени насыщенности воды кислородом над площадкой газовыделений в каньонах, по-прежнему, наблюдалось, но было значительно меньше по сравнению с 2019 г. (97% у поверхности, 80% у дна). На фоновой площадке в 2020 г. степень насыщенности воды кислородом была выше 100% по всей глубине.

В июле 2021 г. во время измерений пузырьковые газовыделения были очень слабые, температурная стратификация не наблюдалась, температура равномерно уменьшалась с глубиной не более чем на 3°С (рис. 3г). В 3К и ЦК содержание  $O_2$ с глубиной уменьшалось с 7.3 до 4.3 мг/л и с 7.3 до 5.3 мг/л соответственно (рис. 3е). В ВК содержание  $O_2$  с глубиной увеличивалось на 0.3–0.6 мг/л (рис. 3е). Степень насыщенности воды кислородом в 3К уменьшалась со 110–100% у поверхности до 85–70% около дна, в ЦК была практически равномерной в первом измерении 98–99%, во втором уменьшалась от 106% у поверхности до

91% около дна. В ВК, где отсутствовали газовыделения, степень насыщенности кислородом около дна (104–110%) была выше по сравнению с поверхностью (101%). Соленость около дна в каньонах со струйными газовыделениями была меньше на 0.2‰ относительно поверхностного слоя воды, в ВК соленость уменьшалась на 0.1‰ относительно поверхностного слоя (рис. 3д).

#### Турбулентное перемешивание

Для данных 2019 г. числа Ричардсона Ri в 3K с газовыделениями были выше критических. Только ниже термоклина вблизи дна, где наблюдался дефицит растворенного кислорода, значения Ri были близки к нулю.

В 2020 г. практически на всех глубинах во всех трех каньонах значения Ri < 0.25, что свидетельствует о сильном перемешивании всей водной толщи, включая придонный слой.

В 2021 г. для ЗК и ЦК значительное снижение содержания растворенного O<sub>2</sub> с глубиной соответствовало числам больше критического или близким к нему. Значения Ri для ВК практически на всех глубинах были больше критического в первом измерении и меньше критического во втором измерении. Это свидетельствует о том, что разные режимы перемешивания слабо влияли на распределение кислорода в этом каньоне.

#### Углеводородный и изотопный состав углерода метана пузырькового газа

В компонентном составе пузырькового газа в 3К преобладал метан (68.5–75.5%), гомологи не были зафиксированы. Также в составе газовых пузырьков органолептически фиксировалось наличие сероводорода. Данные изотопного состава углерода метана показали широкий диапазон значений  $\delta^{13}C_{VPDB}$  для пузырькового газа мыса Феофан, отобранного в 2019 и 2020 гг. В августе 2019 г. он изменялся от -67.5 до -67.9‰ (*n* = 3), тогда как летом 2020 г. газ содержал меньшее количество легких изотопов С ( $\delta^{13}C-CH_4 - \text{от} -59.8$  до -64.5‰ VPDB). Летом 2021 г. пузырьковые газовыделения были значительно менее интенсивные, измерения углеводородного и изотопного состава  $\delta^{13}C-CH_4$  не проводились.

# Микроскопический анализ структуры матов

Образцы бактериальных пленок на поверхности донных осадков и прикрепленные формы на талломах цистозиры были отобраны в 2019 и 2020 гг. вблизи газовыделений в 3К (рис. 4а). С использованием световой и электронной микроскопии были выявлены скопления клеток, среди которых можно выделить палочковидные, изогнутые и извитые формы, бациллы и кокки (рис. 4г, 4ж). Прикрепленные формы были представлены исключительно длинными сегментированными нитями, заполненными гранулами (рис. 4б, 4в, 4д, 4з). При исследовании образцов на СЭМ было показано, что гранулы преимущественно состоят из серы. В образце бактериального мата также были обнаружены структуры, похожие на аутигенный арагонит в виде цемента, заполняющего поры детритного материала (рис. 4и). Летом 2021 г. сообщество серобактерий на поверхности газовыделяющей площадки отсутствовало.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение полученных гидрологических профилей воды над площадками газовыделений с профилями на фоновых станциях, выполненных в летние сезоны 2019-2021 гг., свидетельствует о влиянии сипов на кислородный режим вышележащей водной толщи. В 2019 г. в условиях температурной стратификации зафиксировано значительное уменьшение концентрации O2 с глубиной в 3K, где наблюдались наиболее интенсивные пузырьковые газовыделения. Минимум в придонном слое достигал 0.1 мг/л, что составляло 1% насыщения (рис. 2в). В 2020 г. при равномерном распределении температуры в толще воды содержание  $O_2$  в придонном слое составляло 5.8 мг/л (80%) (рис. 3в), а в 2021 г. – 4.8 мг/л (64%) (рис. 3е). Для ЦК, где наблюдались газовыделения меньшей интенсивности, показан схожий характер распределения гидрологических параметров с меньшими амплитудами перепадов значений О2 в верхнем и придонном слоях (рис. 3в, 3е). В ВК и на фоновой площадке, в отсутствии пузырьковых газовыделений и признаков флюидной разгрузки, содержание О2 соответствовало условиям нормоксии во всей толще воды.

Снижение концентрации кислорода в воде над местами газовыделений может происходить вследствие совокупности нескольких процессов или одного из: 1) аэробного окисления метана микробным сообществом; 2) расхода на окисление восстановленных серосодержащих газов, выделяющихся как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений; 3) флюидной разгрузки грунтовых вод с пониженной концентрацией кислорода, а также 4) взаимообмена компонентов пузырькового газа с растворенными газами в толще воды и выноса кислорода в составе пузырьков в атмосферу.

Было показано, что в районе интенсивной пузырьковой разгрузки в Северном море скорость аэробного окисления  $CH_4$  (MO) в толще воды достигала 498 нмоль  $CH_4/л$  сут (Steinle et al., 2016). Это одно из самых высоких значений скорости



**Рис. 4.** Подводные фотографии бактериальных пленок на поверхности донных осадков (а) и прикрепленные формы серобактерий на талломах цистозиры (б) и на камнях (в); световые микрофотографии микроорганизмов бактериального мата с поверхности осадка вблизи газовыделений, представленные различными морфологическими формами (г); световые микрофотографии нитчатых бактерий, заполненных серными гранулами (д–е); СЭМ микрофотографии образцов (ж–з), арагонитоподобные структуры в виде цемента, заполняющего поры среди детритного материала (и).

МО, наблюдаемое в морской среде. Только в пределах кальдеры подводного грязевого вулкана Хаакон Мосби значения достигали 410 мкмоль  $CH_4/л$  сут (Иванов и др., 1992). Такие скорости были связаны с активностью метанотрофных микроорганизмов, которые попадали в водную толщу вместе с частицами осадка в шлейфе пузырьков. С точки зрения элиминации  $CH_4$  указанные скорости МО вносят значительный вклад в удаление большей части восходящего  $CH_4$  до того, как он попадет в поверхностные слои воды и затем в атмосферу.

В морских водоемах в присутствии кислорода метан окисляется преимущественно метанотрофными представителями Alpha- и Gammaproteobacteria, имеющими ключевой фермент метанмонооксигеназу (Каллистова и др., 2017). Принято считать, что окисление метана такими бактериями проходит в четыре стадии, на первой из которых на окисление одной молекулы метана используется одна молекула кислорода. С учетом этого и принимая условие, что интенсивность аэробного окисления схожа с районом пузырьковой разгрузки в Северном море, скорость расходования кислорода на процесс окисления метана может достигать 11.2 мкл О<sub>2</sub>/л сут, что составляет в среднем менее 1% от концентрации кислорода в воде исследуемого района.

Характер распределения  $O_2$  в толще воды указывает на то, что основной процесс, определяющий уменьшение его концентрации, происходит в придонном слое. В связи с этим мы полагаем, что превалирующим процессом расхода кислорода является окисление восстановленных серосодержащих газов, выделяющихся как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений.

На уменьшение концентрации кислорода за счет флюидного подтока, указывает также то, что в 2021 г. активность сипов была крайне низкой по сравнению с 2020 г., тогда как снижение кислорода в придонном слое, напротив, более значительным.

Ранее было показано, что над сипами в северо-восточной части у грузинского побережья Черного моря было зарегистрировано наличие сероводорода при содержании кислорода в придонном слое свыше 5 мл/л (Егоров и др., 2011). Отмеченный феномен свидетельствует о возможности поступления сероводорода в придонные слои в результате струйных газовыделений, что приводит к возникновению существенной химической нестационарности вод в зоне контакта кислорода и сероводорода в районе метановой разгрузки недр.

При окислении сероводорода растворенным в воде кислородом образуются сульфаты, сульфиты серы, тиосульфаты и другие окисленные формы серы (Zhang et al., 1993; Сорокин, 2011). Описываемая уравнениями формальной химической кинетики скорость этого процесса определяется только изменениями концентраций участвующих веществ. По стехиометрическому соотношению на окисление 1 моль сероводорода до атомарной серы требуется 0.5 молей кислорода. Так, например, показано, что скорость окисления сероводорода в слое сосуществования кислорода и сероводорода в Черном море может достигать 4.5 мкмоль/сут (Сорокин, 2011), что соответствует 72 мкг О<sub>2</sub> в сутки, что составляет около 1% от нормального содержания О<sub>2</sub> в воде. Возможно, скорость окисления сероводорода на границе вода – донные осадки значительно выше по сравнению с субокисленной зоной в Черном море. Также показано, что формирование микробных сообществ в районах выхода пузырькового газа может в десятки раз ускорять скорость окисления сероводорода (Zhang et al., 1993).

В распределении солености в толще воды было выявлено снижение значений в придонном слое. Летом 2019 г., когда был отмечен максимальный поток пузырькового газа, разность значения S в поверхностном и в придонном слоях воды над площадкой газовыделений в ЗК достигала 0.4‰. Корреляция между вертикальным распределением модуля скорости течения и солености отсутствовала. Это свидетельствует о том, что распределение солености не связано с притоком морской воды из открытой части акватории. Вертикальная миграция минимумов S может быть связана с импульсной пресноводной разгрузкой, когда в отсутствии турбулентности линзы распреснения постепенно поднимаются к поверхности. В 2020 и 2021 гг. в распределении солености также было отмечено снижение значений с глубиной, однако менее выраженное по сравнению с 2019 г.

#### Генезис пузырькового газа

Один из главных нерешенных вопросов в исследованиях прибрежных сипов связан с природой их возникновения на небольших глубинах. Осадочный слой мелководных районов либо маломошный и представлен песчаными отложениями, либо вовсе отсутствует в отличие от глубоководных районов. Есть мнение, что мелководные газонасыщенные участки дна (сульфуретты) образуются за счет захоронения под песком детритного материала и обрывков макрофитов и их последующей деструкции при увеличении температуры летом. Однако многолетние собственные наблюдения авторов за газовыделяющими площадками позволяют исключить эту версию, как основную. Во-первых, сульфуретты строго локализованы в пространстве, не многочисленны и из года в год образуются в одних и тех же местах. Кроме районов, где морфология дна способствует накоплению детритного материала (как в случае района, обсуждаемого в статье), сульфуретты и сипы формируются в том числе на открытых участках песка или даже в прибойной зоне, где не происходит накопление детритного материала. Во-вторых, температура, как наиболее вариабельный и значимый сезонный фактор, влияет на все прибрежные биогеоценозы, тогда как проявления пузырьковых газовыделений имеет точечный характер.

В случае сипов мыса Феофан геоморфология района способствует накоплению органического материала, который является субстратом для микробного сообщества. Однако важно отметить, что из 3-х каньонов со схожей морфологией и близким расположением в пространстве, активными газовыделяющими являются только 2, тогда как в наиболее глубоком ВК на протяжении 3-летнего мониторинга не было зарегистрировано пузырьковых газовыделений, а дно не было покрыто детритными отложениями.

Один из наиболее вероятных механизмов образования прибрежных пузырьковых газовыделений – флюидная разгрузка грунтовых вод (Lecher et al., 2016; Pierre et al., 2017). Грунтовые воды могут быть как непосредственно носителями растворенных газов, в том числе содержать высокие концентрации  $CH_4$  (Lecher et al., 2016), так и косвенно стимулировать газовую разгрузку, способствуя развитию донных микробных сообществ. Во многих случаях остается открытым вопрос. являются ли мелководные пузырьковые газовыделения следствием просачивания газа из глубинных слоев или выделяющийся газ образуется в верхнем слое осадка. В компонентном составе пузырькового газа исследованной площадки преобладал метан (68.5–75.5%), гомологи не были зафиксированы. Такое процентное содержание метана существенно ниже, чем в сипах глубоководных районов Черного моря, однако выше, чем в некоторых других мелководных районах Крымского прибрежья (Малахова и др., 2020). Данные изотопного состава углерода метана ( $\delta^{13}C_{VPDB}$ ) пузырькового газа мыса Феофан, отобранного в 2019 и 2020 гг., заметно отличались. В августе 2019 г. разброс значений составил -67.5...-67.9‰ (*n* = 3), тогда как летом 2020 г. газ содержал меньшее количество легких изотопов С (-59.8...-64.5‰; *n* = 5). С момента обнаружения сипов у мыса Феофан в 2015 г. наиболее изотопно-легкий газ был определен в 2018 г.:  $\delta^{13}C_{VPDR}$ метана в среднем составляло -83.4‰ (Малахова и др., 2020). Согласно принятой классификации, метан с таким изотопным составом углерода относится к газу микробного происхождения (Whiticar, 1999; Milkov et al., 2018). Одной из причин значительного разброса величин δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> может быть смешение газов с различными изотопными соотношениями, например, газа из водоносных слоев с приповерхностным газом микробного происхождения, вследствие чего изотопное соотношение  $\delta^{13}C-CH_4$  будет зависеть от вклада этих двух источников (Pape et al., 2010). Также разброс значений может объясняться фракционированием в процессе микробного метанокисления в верхних слоях осалочного слоя. во время которого происходит обогащение оставшегося метана изотопно тяжелым углеродом <sup>13</sup>С (Milkov et al., 2018). Для верного определения генезиса газа планируется провести комплексную интерпретацию изотопных данных, включая  $\delta^2 H$ , а также изотопию других компонентов газовой смеси (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S,  $\delta^{2}$ H).

# Микробные биопленки

Ранее было показано, что поток сероводорода, который может образовываться в результате сульфатредукции или же поступать с флюидной разгрузкой в местах пузырьковых газовыделений, приводит к формированию на поверхности осадочных отложений бактериальных обрастаний/матов, основу которых составляют сероокисляющие бактерии родов Thiocapsa, Thiobaca, Thioflavicoccus и Thiorhodococcus (Брюханов и др., 2018; Пименов и др., 2018). В каньонах у мыса Феофан также были обнаружены бактериальные пленки на поверхности осадка (рис. 4а) и прикрепленные формы на талломах макрофитов и камнях, которые по морфологическим признакам относились к бесцветным нитчатым серобактериям семейства Thiotrichaceae (рис. 4б, 4в).

Бактериальные сообщества, которые покрывают дно в районах газовыделений, не только являются барьером для проникновения растворенных газов (CH<sub>4</sub> и восстановленных форм серы) в придонную воду, но также могут быть значимым

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

звеном в пищевой цепи таких районов. В работе (Sellanes et al., 2011) показан более легкий изотопный состав  $\delta^{13}$ C для таких бентосных организмов как полихеты Marphysa sp. (-44.7%) и танаидный рачок Zeuxomarmoratus (-37.3‰), который был близок к значениям пузырькового СН<sub>4</sub> (-43.8‰) и бактериальных обрастаний (-39.2%) на участке газовыделений. Эти данные, по мнению авторов. однозначно свидетельствуют о потреблении данными гидробионтами пищи, обедненной <sup>13</sup>С. Такой пищей могут являться развивающиеся при подтоке пузырькового/флюидного газа бактериальные обрастания и пленки. Нами было неоднократно зарегистрировано, как обыкновенная султанка Mullus barbatus питается бактериальной массой в местах пузырьковой разгрузки. Таким образом, присутствие метана, как источника энергии и углерода, способствует продуцированию органического вещества в виде бактериальной биомассы и растворенной формы, что в свою очередь может привести к увеличению трофического разнообразия в районах газовыделений по сравнению с фоновыми участками (Sellanes et al., 2011).

С другой стороны, выделяющийся в процессе анаэробного окисления метана сероводород оказывает обратный эффект. В работе (Иванова, 2017) показано, что в районе метановых сипов у мыса Тарханкут и в бухте Двуякорной (Крым) мейофауна является заметно угнетенной по численности вследствие сероводородного заражения и острой гипоксии/аноксии. Таким образом в результате комплексного воздействия газовыделений трофические изменения могут иметь не столько количественный, сколько качественный характер (Bravo et al., 2021).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В летние сезоны 2019, 2020 и 2021 гг. в районе пузырьковых газовыделений у мыса Феофан были проведены серии вертикального профилирования гидрологических параметров воды. В 2019 г. в условиях температурной стратификации зафиксировано значительное уменьшение концентрации О2 с глубиной в ЗК, где наблюдались наиболее интенсивные пузырьковые газовыделения. Минимум в придонном слое достигал 0.1 мг/л, что составляло 1% насыщения. В 2020 г. при равномерном распределении температуры в толще воды содержание О2 в придонном слое составляло 5.8 мг/л (80%), а в 2021 г. – 4.8 мг/л (64%). Для ЦК, где наблюдались газовыделения меньшей интенсивности, показан схожий характер распределения гидрологических параметров с меньшими амплитудами перепадов значений О2 в верхнем и придонном слоях. В ВК и на фоновой площадке, в отсутствии пузырьковых газовыделений и признаков флюидной разгрузки в виде бактериальных матов, содержания O<sub>2</sub> соответствовало условиям нормоксии во всей толще воды. Показано, что гипоксия в придонных слоях над местом газовыделений устанавливается при отсутствии турбулентности и наличии устойчивой стратификации.

Определено снижение солености в придонном слое воды в каньонах, где наблюдались газовыделения. Летом 2019 г. в ЗК, когда был отмечен максимальный поток пузырькового газа, разность значения S в поверхностном и в придонном слоях воды достигала 0.4‰. В 2020 и 2021 гг. в распределении солености также было отмечено снижение значений с глубиной, однако менее выраженное по сравнению с 2019 г. Показано, что распределение солености не связано с притоком морской воды из открытой части акватории, а может быть вызвано импульсной пресноводной разгрузкой.

В компонентном составе пузырькового газа преобладал метан (68.5–75.5%). Изотопный состав углерода метана пузырькового газа  $\delta^{13}C_{VPDB}$  за период исследований изменялся от -67.9%o (2019 г.) до -59.8%o (2020 г.), что указывает на преобладание в его составе метана микробного происхождения.

В каньонах у мыса Феофан были обнаружены бактериальные пленки на поверхности осадка и прикрепленные формы на талломах макрофитов и камнях, основу которых составляли нитчатые бесцветные серобактерии семейства Thiotrichaceae.

Мы благодарим А.Е. Шипилова и К.А. Скалецкого за помощь в подготовке иллюстративного материала, а также рецензентов за работу со статьей и рекомендации, которые значительно улучшили рукопись.

Работа выполнена по теме государственного задания "Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем", регистрационный номер 121031500515-8 и "Исследование механизмов управления продукционными процессами в биотехнологических комплексах с целью разработки научных основ получения биологически активных веществ и технических продуктов морского генезиса" № гос. регистрации 121030300149-0.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Будников А.А., Иванова И.Н., Малахова Т.В., Кириллов Е.В. (2019) Измерение гидрологических параметров воды над метановым сипом в бухте Ласпи в течение непрерывных *in situ* экспериментов. Ученые записки физического факультета Московского университета. **3**, 193090.

Егоров В.Н., Плугатарь Ю.В., Малахова Т.В., Садогурский С.Е., Мосейченко И.Н. (2018) Обнаружение струйных газовыделений в акватории у мыса Мартьян. Бюллетень Государственного Никитского ботанического со сада. **126**, 9-13.

Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б. (2011) Метановые сипы в Черном море средообразующая и экологическая роль. Под ред. Г.Г. Поликарпова. Севастополь: НПЦ "ЭКОСИ-Гидрофизика", 405.

Егоров В.Н., Пименов Н.В., Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Артемов Ю.Г., Малахова Л.В. (2012) Биогеохимические характеристики распределения метана в воде и донных осадках в местах струйных газовыделений в акватории Севастопольских бухт. *Морской эколоеический журн.* **11**(3), 41-52.

Зори А.А., Коренев В.Д., Хламов М.Г. (2000) Методы, средства, системы измерения и контроля параметров водных сред. Донецк: РИА ДонГТУ, 388.

Зубов Н.Н., Бруевич С.В., Шулейкин В.В. (1931) Океанографические таблицы М. Гидрометеоиздат. Москва, 208.

Иванов В.Е., Ломакин И.Э., Тополюк А.С., Ефремцева Л.Л., Болдырев, С.Н. (2009). Особенности тектоники юго-западного Крыма. *Геология и полезные ископаемые мирового океана.* **4**, 27-39.

Иванов М.В., Леин А.Ю., Гальченко В.Ф. (1992) Глобальный метановый цикл в океане. *Геохимия*. (7), 1035-1044.

Иванова Е.А. (2017) Экология мейобентоса метановых сипов Черного моря: фаунистические характеристики и результаты наблюдений физиологического состояния методом прямого микроскопирования. Экосистемы. 40, 28-34.

Каллистова А.Ю., Меркель А.Ю., Тарновецкий И.Ю., Пименов Н.В. (2017) Образование и окисление метана прокариотами. *Микробиология*. **86**(6), 661-683.

Кондратьев С.И., Прусов А.В., Юровский Ю.Г. (2010) Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма). *Морской гидрофизический журн*. **1**. 32-45.

Кравченко В.Г. (2008) Механизм функционирования подводных газовых факелов Черного моря. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. **1**, 106-115.

Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009). Биогеохимический цикл метана в океане. Наука. 576.

Малахова Т.В., Иванова И.Н., Будников А.А., Мурашова А.И., Малахова Л.В. (2021) Распределение гидрологических параметров над площадкой метановых пузырьковых газовыделений в Голубой бухте (Черное море) — связь с субмаринной пресноводной разгрузкой. *Метеорология и гидрология.* **11**, 109-118.

Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артемов Ю.Г., Пименов Н.В. (2020) Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовыделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Черного моря. *Морской биологический журн.* **5**(4), 37-55.

Носов М.А. Введение в теорию турбулентности. Москва. Издательство Янус-К., 2004. 120 с.

Пасынков А.А., Вахрушев Б.А. (2017) Субмаринные источники пресных вод юго-восточного Крыма. Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. География. Геология. **3**(69), 250-263.

Пименов Н.В., Егоров В.Н., Канапацкий Т.А., Малахова Т.В., Артемов Ю.Г., Сигалевич П.А., Малахова Л.В. (2013). Микробные процессы цикла метана и сульфат-

редукция в осадках акватории севастопольских бухт. *Микробиология*. **82**(5), 614-614.

Горячкин Ю.Н., Долотов В.В., Фомин В.В. (2015). Современное состояние береговой зоны Крыма. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 252.

Сорокин Ю.И. (2011) К оценке скоростей процессов образования и окисления сероводорода в Черном море в холодный период года. *Океанология*. **51**(6), 1030-1038.

Тимофеев В.А., Иванова Е.А., Гулин М.Б. (2014) Обнаружение нового поля газовых сипов у черноморского побережья п-ова Крым. *Морской экологический журн*. **13**(1), 34-34.

Bratbak G. (2018) Microscope methods for measuring bacterial biovolume: epifluorescence microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. Handbook of methods in aquatic microbial ecology. CRC Press, 309-317.

Bravo M.E., Levin L.A., Fiori S.M., Aliotta S., Ginsberg S. (2021). Can no-bubble methane seeps affect biological traits of benthic macroinvertebrates in coastal systems. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **261**, 107525.

Bryukhanov A.L., Vlasova M.A., Perevalova A.A., Pimenov N.V., Malakhova T.V. (2018) Phylogenetic diversity of the sulfur cycle bacteria in the bottom sediments of the Chersonesus Bay. *Microbiology*. **87**(3), 372-381.

Brüchert V., Currie B., Peard K.R. (2009). Hydrogen sulphide and methane emissions on the central Namibian shelf. *Prog. Oceanogr.* **83**(1–4), 169-179.

Budnikov A.A., Malakhova T.V., Ivanova I.N., Linchenko E.V. (2020) Application of a Passive Acoustic Method for Detection and Estimation of Shallow-Water Bubble Gas Emissions. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **74**(6), 690-696.

Burnett W.C., Bokuniewicz H., Huettel M., Moore W.S., Taniguchi M. (2003) Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*. **66**, 3-33.

Etiope G., Papatheodorou G., Christodoulou D. P., Ferentinos G., Sokos E., Favali P (2006) Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard. *AAPG bulletin*. **90**(5), 701-713.

Garcia-Soto C., Cheng L., Caesar L., Schmidtko S., Jewett E.B., Cheripka A., Abraham J.P. (2021) An overview of ocean climate change indicators: Sea surface temperature, ocean heat content, ocean pH, dissolved oxygen concentration, arctic sea ice extent, thickness and volume, sea level and strength of the AMOC (Atlantic Meridional Overturning Circulation). *Front. Mar. Sci.* 8:642372.

Zhang J.-Zh. Millero F.J. (1993). The products from the oxidation of  $H_2S$  in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 57(8), 1705-1718.

Judd A., Martin H. (2009) *Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment*. Cambridge University Press, 475 p.

Lecher A.L., Kessler J., Sparrow K., Garcia T., Kodovska F., Dimova N., Murray J., ... Paytan A. (2016) Methane transport through submarine groundwater discharge to the North Pacific and Arctic Ocean at two Alaskan sites. *Limnology and Oceanography.* **61**(S1), 344-355.

Li N., Yang X., Peckmann J., Zhou Y., Wang H., Chen D., Feng D. (2021) Persistent oxygen depletion of bottom waters caused by methane seepage: Evidence from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* **129**, 103949.

Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. (1995) Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem.* **10**, 373-389.

Malakhova T.V., Egorov V.N., Malakhova L.V., Artemov Y.G., Evtushenko D.B., Gulin S.B., Kanapatskii T.A., Pimenov N.V. (2015) Microbial processes and genesis of methane gas jets in the coastal areas of the Crimean Peninsula. *Microbiology*. **84**(6), 838-845.

Milkov A.V., Etiope G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20.000 samples. *Org. Geochem.* **125**, 109-120.

Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler J.D., Sahling H., Hinrichs K.-U., Klapp S.A., Reeburgh W.S., Bohrmann G. (2010) Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chem. Geol.* **269**(3–4), 350-363.

Pierre C., Demange J., Blanc-Valleron M.M., Dupré S. (2017). Authigenic carbonate mounds from active methane seeps on the southern Aquitaine Shelf (Bay of Biscay, France): evidence for anaerobic oxidation of biogenic methane and submarine groundwater discharge during formation. *Cont. Shelf Res.* **133**, 13-25.

Pimenov N.V., Merkel A.Yu., Tarnovetskii I.Yu., Malakhova T.V., Samylina O.S., Kanapatskii T.A., Tikhonova E.N., Vlasova M.A. (2018) Structure of Microbial Mats in the Mramornaya Bay (Crimea) Coastal Areas. *Microbiology*. **87**(5), 681-691.

Sellanes J., Zapata-Hernández G., Pantoja S., Jessen G.L. (2011). Chemosynthetic trophic support for the benthic community at an intertidal cold seep site at Mocha Island off central Chile. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **95**(4), 431-439.

Tarnovetskii I.Y., Merkel A.Y., Kanapatskiy T.A., Ivanova E.A., Gulin M.B. Toshchakov S., Pimenov N.V. (2018). Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea. *FEMS Microbiol. Lett.* **365**(21), fny235.

Vaquer-Sunyer R., Duarte C.M. (2008). Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **105.40**, 15452-15457.

Whiticar M.J. (2002). Diagenetic relationships of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernförde Bay. *Mar. Geol.* **182**(1–2), 29-53.

Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161(1-3), 291-314.

# СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

© 2023 г. Т. А. Горяченкова<sup>*a*</sup>, А. В. Травкина<sup>*a*</sup>, \*, <u>А. П. Борисов</u><sup>*a*</sup>, Г. Ю. Соловьева<sup>*a*</sup>, И. Е. Казинская<sup>*a*</sup>, \*\*, А. Н. Лигаев<sup>*a*</sup>, А. П. Новиков<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\**e-mail: a\_travkina@mail.ru* Поступила в редакцию 07.11.2021 г. После доработки 16.09.2022 г. Принята к публикации 16.09.2022 г.

В представленной работе изучались особенности распределения <sup>137</sup>Cs и изотопов плутония в современных осадках различных частей моря Лаптевых, отобранных в ходе экспедиционных исследований на НИС "Академик Мстислав Келдыш" в 2017 и 2019 гг. Было установлено, что активность <sup>137</sup>Cs в воде и донных отложениях находятся в пределах глобального фона, характерного для морей Арктического региона. Во всех отобранных пробах удельное содержание изотопов <sup>239,240</sup>Pu находится ниже уровня минимально детектируемой активности. По результатам изотопного анализа избыточного <sup>210</sup>Pb скорость осадконакопления в двух колонках, отобранных в акватории моря Лаптевых, составляет 0.18 и 0.23 см/год. Изучение несколькими методами форм нахождения <sup>239</sup>Pu, внесенного в образцы донных отложений в лабораторных условиях, показало, что основная доля <sup>239</sup>Pu связана с труднорастворимыми органо-минеральными компонентами. В составе органических легкорастворимых кислот и гумусовых веществ, которые включают в себя фульво- и гуминовые кислоты донных отложений, найдено 30-39% <sup>239</sup>Pu.

**Ключевые слова**: радионуклиды, донные отложения, формы нахождения, органические вещества **DOI**: 10.31857/S0016752523030068, **EDN**: MAYTUI

Искусственные радионуклиды, в частности, изотопы <sup>137</sup>Сs и <sup>239, 240</sup>Рu, вследствие проводившихся экспериментальных ядерных взрывов, работы предприятий ядерного топливного цикла, а также имевших место технологических нарушений и аварийных ситуаций на них, стали постоянными и необратимыми компонентами биосферы. Исследования радиоактивного загрязнения акватории Мирового океана были начаты с момента первых испытаний ядерного оружия. Среди морей российского Арктического региона наиболее изученным является Карское море, где в ходе экспедиционных работ были получены результаты по содержаниям <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr и <sup>238–240</sup>Pu в морской воде и донных отложениях (Горяченкова и др., 2000; Горяченкова и др., 2019; Travkina et al., 2017). Радиоэкологическое состояние моря Лаптевых в настоящее время недостаточно изучено, ранее не проводились исследования по оценке форм нахождения радионуклидов в донных отложениях.

Акватория моря Лаптевых, которое относится к типу материковых окраинных морей, характеризуется суровыми климатическими условиями. Его площадь составляет 662 тысячи км<sup>2</sup>, средняя

глубина – 553 м. Среди всех окраинных арктических морей, море Лаптевых испытывает минимальное влияние теплых тихоокеанских и атлантических течений (Дружкова и др., 2013). Отрицательные температуры воздуха сохраняются в акватории моря Лаптевых 11 месяцев и достигают -28-34°С в северной его части. Море Лаптевых отличается обширным шельфом и обильным стоком речных вод, в первую очередь реки Лена (до 600 км<sup>3</sup>/год) и р. Хатанга (до 100 км<sup>3</sup>/год). Взвешенное вещество речного стока прослеживается на расстоянии до 500 км от устья рек. Пространственное распределение взвешенного вещества контролируется 3-мя процессами: разбавлением речных вод морскими; биоседиментацией из верхних горизонтов вод и взмучиванием придонного слоя донных осадков. Концентрация взвесей в поверхностных водах моря Лаптевых в широтах 73°-76° изменялась в пределах 0.2-1.6 мг/л. В зимний период в воде моря Лаптевых отмечалось минимальное значение биомассы (до 0.8 мкг Сорг/л). Осенью, в прибрежной зоне дельты р. Лена, биомасса микропланктона достигала 5.7 мкг Сорг/л (Ветров и др., 2008; Купцов и др., 1999). Соленость воды моря Лаптевых за счет поступающей речной воды

полноводных рек составляет 20–25‰, с глубиной соленость повышается, рН морской воды составляет 7.0–7.8.

Поступление радионуклидов в воды и донные отложения морей Арктического региона происходит из нескольких источников: водным путем со стоками рек, протекающих по загрязненным территориям и впадающим в моря Арктики, с морскими течениями, грунтовыми водами, находящимися в контакте с загрязненными почвами и воздушным переносом в составе аэрозолей. Было установлено, что основным источником минеральных и органических частиц аэрозолей, поступающих в акваторию морей Арктики являются металлургические предприятия Севера, лесные пожары, дальний перенос вешества из среднеширотных районов материка, при этом потоки аэрозольного вещества на поверхность морей Арктики с дальнейшей концентрацией их в донных осадках и биоте морей, составляют около 570 мг/м<sup>2</sup> в год (Астахов и др., 2018; Купцов и др., 1999).

Для прогнозирования миграционных процессов, основанных на степени подвижности радионуклидов в образцах природной среды, важно знать не только общее содержание радионуклидов, но и формы их нахождения в биосфере. От прочности связи радионуклидов с различными компонентами морской среды зависит направленность и интенсивность их миграции в системе морская вода-донные отложения и обратно. Формы нахождения радионуклидов в нативных условиях можно изучать при условии достаточного их содержания для эксперимента в образцах природной среды. Для изучения форм нахождения радионуклидов, если их активность мала, используют метод внесения радионуклидов в образцы в лабораторных условиях. Существует множество методов изучения форм нахождения радионуклидов и химических элементов в экосистемах, однако все они являются в разной степени условными, так как в лабораторных условиях трудно подобрать реагенты, извлекающие из почв или донных отложений конкретные группы соединений химических элементов. Несмотря на условность таких методов, они широко применяются в геохимии, почвоведении, радиохимии, и полученные при этом результаты позволяют судить о поведении, геохимической подвижности химических элементов и радионуклидов в природной среде (Санжарова и др., 2005; Алексахин, 1992; Павлоцкая и др., 2003; Горяченкова и др., 2005).

Целью настоящего исследование является: 1 – изучение особенностей распределения искусственных радионуклидов <sup>137</sup>Сs и <sup>239, 240</sup>Pu в воде и донных отложениях моря Лаптевых; 2 – оценка предполагаемых форм нахождения <sup>239</sup>Pu, внесенного в образцы донных отложениях моря Лаптевых в лабораторных условиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты и методы исследования

На рис. 1 представлена карта станций отбора проб морской воды и донных отложений во время экспедиций на НИС "Академик Мстислав Келдыш" в 2017–2019 гг.

Пробы морской воды (120 л) для определения объемной активности <sup>137</sup>Cs отбирали с помощью погружного насоса типа "Малыш" в пластиковую бочку, снабженную патрубком у дна, к которому была присоединена сорбционная колонка. В качестве сорбента использовали ферроцианид кобальта, закрепленный на волокнистом целлюлозном носителе в количестве 10 г. Скорость фильтрации составляла 150–200 мл/мин.

Отбор донных отложений проводили с помощью бокскорера. Из блока осадков, поднятого бокскорером, вырезали колонки с помощью пластиковой трубы с заостренным краем, медленно вдавливая ее перпендикулярно слою осадка. Колонки разрезали последовательно на слои толщиной 1 см. В лаборатории пробы высушивали в сушильном шкафу при  $T = 80^{\circ}$ С до постоянной массы, взвешивали, измельчали в ступке, просеивали через сито 1 мм.

Активность гамма-излучающих радионуклидов определяли с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором из особо чистого германия 70 × 25 мм (Canberra Ind). Для обработки результатов использовали программное обеспечение Genie 2000 (Canberra Ind.). Для калибровки по эффективности использовали интеркалибровочный препарат МАРЕР 97 S4 (Департамент энергетики, США) и сертифицированный стандартный образец IAEA-315 (МАГАТЭ).

Для определения содержания  $^{239, 240}$ Pu в воде пробу объемом 120 л отбирали в пластиковые бочки. Далее в пробу вводили 0.8 г KMnO<sub>4</sub> (одна ампула стандарт- титра KMnO<sub>4</sub> на 0.1M) затем добавляли 5 г MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, тщательно перемешивая. Затем в пробу при необходимости добавляли NaOH в виде концентрированного раствора для корректировки рH до значений 8–9. Осадок выдерживали одни сутки для формирования компактного слоя, который концентрировали в объеме 1.5 л и доставляли в лабораторию для проведения радиохимического анализа.

Извлечение <sup>239, 240</sup>Pu из образцов донных отложений и жидких концентратов проводили методом выщелачивания при 3-х кратном кипячении с 8 М HNO<sub>3</sub>. После отделения жидкой фазы от твердой к 8 М HNO<sub>3</sub> раствору добавляли 100 мг NaNO<sub>2</sub> и нагревали 40 мин при 90°С для восстановления плутония. Концентрирование и радиохимическую очистку проводили на хроматографической колонке, заполненной анионитом ВП-1АП, представляющим собой сополимер дивинил бен-



Рис. 1. Карта отбора проб воды и донных отложений.

зола, пиридина и метилпиридина, производство Россия. Колонку с анионитом промывали раствором 8 М HNO<sub>3</sub>, затем 10 М HCl. Десорбцию <sup>239, 240</sup>Pu проводили смесью 0.35 М HNO<sub>3</sub> + 0.01 М HF с последующим осаждением изотопов плутония с микрограммовым количеством LaF<sub>3</sub> (Joshi, 1985) на ядерном фильтре производства г. Дубна (размер пор 0.1 мкм) и измерением полученного осадка на альфа- спектрометре Alpha Analyst (Canberra Ind) с полупроводниковый детектором, площадью чувствительной зоны 600 мм<sup>2</sup>. Химический выход <sup>239, 240</sup>Pu в образцах донных отложений оценивали по внесенной перед анализом метке <sup>242</sup>Pu (Павлоцкая и др., 1984).

Формы нахождения <sup>239</sup>Ри в образцах донных отложений моря Лаптевых (станции 5591 и 5596), отобранных с горизонтов 1-2 см, изучали после внесения в них раствора <sup>239</sup>Ри(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в лабораторных условиях при тщательном перемешивании и последующем извлечением изотопа <sup>239</sup>Ри различными реагентами. Для эксперимента отбиралась

навеска образца массой 1 г. Активность внесенного <sup>239</sup>Pu составляла 160 Бк/г. Время нахождения <sup>239</sup>Pu в образцах донных отложений до начала эксперимента составляло более 5 мес. Изучение форм нахождения <sup>239</sup>Pu проводили из образца весом 1 г в двух повторностях. Активность <sup>239</sup>Pu в вытяжках, полученных в ходе эксперимента по изучению форм его нахождения, определяли из аликвот 0.1–0.5 мл после микроосаждения с LaF<sub>3</sub> по методике, описанной выше для донных отложений.

Для изучения форм нахождения <sup>239</sup>Ри использовали следующие методы:

1-метод (Tessier et al., 1979), который основан на последовательном выщелачивании химических элементов реагентами, извлекающими определенные группы соединений: обменная (0.4 M MgCl<sub>2</sub>); карбонаты (1 M CH<sub>3</sub>COONa pH 5.0); оксиды Fe/Mn (0.04 M NH<sub>2</sub>OH.HCl в 25% CH<sub>3</sub>COOH с pH 2); многократная обработка пробы 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для разрушения органического ве**Таблица 1.** Содержание  $^{137}\mathrm{Cs}$  в пробах морской воды моря Лаптевых, Бк/м<sup>3</sup>

Номер станции	Координат	<sup>137</sup> Cs	
5590	77°10.2′	114°40.0′	$0.6\pm0.2$
5591	75°24.7'	115°26.6′	$0.5\pm0.1$
5592	75°48.5′	130°29.7′	$0.3 \pm 0.1$
5596	74°15.0′	130°29.7′	$0.8\pm0.1$
5627	73°29.6′	108°10.9′	$0.7\pm0.2$
5632	74°50.0′	113°48.5′	$0.6\pm0.1$
5633	76°21.5′	114°58.0′	$0.7\pm0.3$

щества, затем обработка образца 0.02 М HNO<sub>3</sub> (связь с органическим веществом); минеральный остаток (полное разложение с HF).

2-метод, разработанный в ГЕОХИ РАН, основанный на извлечении определенных групп минеральных соединений образца, различающихся по степени подвижности и растворимости: обменная и легкорастворимая (1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH 4.8); подвижная (1 M HCl); кислоторастворимая (6 M HCl), труднорастворимая (остаток) (Павлоцкая и др., 2003; Горяченкова и др., 2005).

3. Для изучения возможных связей <sup>239</sup>Pu с отдельными группами органического вещества использовали метод Д.С. Орлова (Орлов, 1992; Горяченкова и др., 2005). Декальцирование проводили 3-х кратной обработкой образца 0.1 М НСІ до отрицательной реакции на Ca<sup>2+</sup>, органическое вещество извлекали 0.1 М NaOH. Затем щелочной раствор подкисляли до pH 2, в осадок выпадали гуминовые кислоты (Гк), в кислом растворе оставались низкомолекулярные органические- и фульвокислоты (Фк). Остаток представляет собой труднорастворимые органические вещества (гумины), связанные с минеральной частью образцов.

Содержание С<sub>орг</sub> в образцах донных отложений определяли методом бихроматной окисляе-

мости, в декальцинате, растворах Гк и Фк – методом перманганатной окисляемости (Аринушкина, 1970).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание радионуклидов в воде и донных отложениях моря Лаптевых

На акваториях и водосборных территориях моря Лаптевых отсутствуют прямые локальные источники техногенных радионуклидов. Их уровни и динамика концентраций в водной среде данных морей в настоящее время изучены недостаточно. В море Лаптевых техногенные радионуклиды поступают с морскими течениями из Карского моря через пролив Вилькицкого и вдоль северо-восточной окраины архипелага Северная Земля.

В табл. 1 представлены результаты измерения активностей <sup>137</sup>Сѕ в пробах воды, отобранных в различных районах моря Лаптевых. Удельная активность <sup>137</sup>Сs лежит в пределах 0.3–0.8 Бк/м<sup>3</sup>, что согласуется с предыдущими исследованиями, демонстрируя общую тенденцию уменьшения загрязненности морской среды в направлении с запада на восток (Матишов и др., 2019). Относительные максимумы содержания наблюдаются в зоне влияния речного выноса р. Лены (ст. 5596) и в районе маргинального фильтра реки Хатанга (ст. 5627) – 0.8 и 0.7 Бк/м<sup>3</sup> соответственно. В целом уровни объемной активности <sup>137</sup>Cs в море Лаптевых крайне малы, ниже, чем в Карском море, и в последние годы не проявляют динамику роста (Горяченкова и др., 2019; Travkina et al., 2017).

Уровни активности <sup>239, 240</sup>Ри во всех отобранных пробах воды оказались меньше величины минимально детектируемой активности, составляющей 0.01 Бк/м<sup>3</sup>.

В табл. 2 представлены результаты измерения удельных активностей  $^{137}$ Cs в поверхностном слое донных отложений (0–2 см) моря Лаптевых.

Номер станции	Координат	гы станций	137 С а	Погрешность %	
померетанции	широта	широта долгота			
5590	77°10.2′	114°40.0′	2.5	11.2	
5591	75°24.7′	115°26.6′	7.4	7.9	
5592	75°48.5′	130°29.7′	2.3	9.9	
5596	74°15.0′	130°29.7'	2.1	10.8	
5626	76°43.7′	125°32.6′	1.6	10.9	
6489	73°07.1′	130°23.8′	5.9	8.3	
6505	75°12.0′	129°08.6′	4.2	9.8	
6533	77°57.1′	104°19.2′	6.7	8.8	

**Таблица 2.** Содержание <sup>137</sup>Сѕ в поверхностном слое донных отложений (0–2 см), Бк/кг

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023



**Рис. 2.** Изменение удельных активностей избыточного <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs по глубине колонки 5591.



**Рис. 3.** Изменение удельных активностей избыточного <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs по глубине колонки 5596.

Диапазон содержания <sup>137</sup>Cs в осадках моря Лаптевых составляет от 1.61 до 7.43 Бк/кг, и лежит в пределах глобальных фоновых значений, характерных для морей Российской Арктики. Минимальные уровни удельной активности <sup>137</sup>Cs, не превышающие 2–2.5 Бк/кг, наблюдаются в осадках, отобранных в центральных частях моря вдали от дополнительных источников взвешенного материала.

Наибольшие содержания <sup>137</sup>Cs обнаружены в осадках, подвергшихся влиянию стока рек Хатанги и Лены (ст. 5591 и ст. 6489 соответственно), а также отобранных в проливе Вилькицкого (ст. 6533). Эстуарные части, а также дельты сибирских рек представляют собой зоны мощных геохимических барьеров, в которых активно происходят процессы перераспределения и накопления взвешенного вещества, включая техногенное загрязнение. Несмотря на то, что современное загрязнение искусственными радионуклидами арктических морей носит в основном глобальный характер, вынос реками огромного количества вещества и его осаждение в районах маргинальных фильтров может играть значительную роль в накоплении <sup>137</sup>Cs осадками.

Удельные активности <sup>239, 240</sup>Ри в осадках моря Лаптевых лежат ниже величины предела обнаружения, составляющего 0.1 Бк/кг.

В данной работе были изучены режим седиментации и хронология поступления <sup>137</sup>Cs в современные осадки моря Лаптевых по результатам гамма-спектрометрического анализа двух колонок донных отложений.

На рис. 2 и 3 представлены вертикальные профили содержания избыточного <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs в колонках 5591 и 5596 соответственно. Удельная активность избыточного <sup>210</sup>Pb определялась как раз-



**Рис. 4.** Формы нахождения <sup>239</sup>Ри в образцах донных отложений моря Лаптевых, % от общего содержания в образце, оцененные по методу (Павлоцкая и др., 2003).

ность общей активности <sup>210</sup>Pb (по линии 46.5 кэВ) в пробе и активности <sup>226</sup>Ra (по линии 609.2 кэВ). Удельная активность <sup>137</sup>Cs (по линии 661.6 кэВ) была пересчитана на дату отбора проб (2017 г.).

Изотоп <sup>210</sup>Pb является продуктом радиоактивного распада <sup>222</sup>Rn ( $T_{1/2} = 3.82$  сут) — члена радиоактивного семейства <sup>238</sup>U, поступающего в атмосферу с поверхности почв и горных пород. <sup>210</sup>Pb практически сразу захватывается аэрозольными и пылевыми частицами и в их составе выпадает на поверхность суши и водоемов, затем достигает донных осадков. Предполагается, что поток избыточного <sup>210</sup>Pb на земную поверхность постоянен во времени для данной широты (Сапожников и др., 2006). Значения активностей избыточного <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs используют в качестве индикатора различных природных процессов, в том числе скоростей формирования морских осадков.

По результатам изотопного анализа избыточного <sup>210</sup>Pb были рассчитаны скорости осадконакопления, составляющие 0.18 см/год для ст. 5591 и 0.23 см/год для ст. 5596.

Анализируя динамику поступления <sup>137</sup>Сs в морские осадки можно выделить некий максимум его содержания, лежащий для ст. 5591 на глубине 4—5 см и достигающий значения 18.9 Бк/кг в пересчете на 2017 г. Для ст. 5596 характерен немного более размазанный и глубинный максимум, лежащий на глубинах 4-6 см в диапазоне концентраций 5.9-6.4 Бк/кг. Небольшая разница скоростей седиментации в данных колонках способна объяснить это смещение в глубину. Используя полученные данные по абсолютным скоростям седиментации, можно оценить примерный возраст интересующих горизонтов. Таким образом, динамика содержания <sup>137</sup>Сs характеризуется периодом его максимального поступления в осадки моря Лаптевых, соответствующим 1992 г. для колонки 5591 и периодом 1993-97 гг. для колонки 5596. Низкие активности техногенных радионуклидов в осадках моря Лаптевых в целом позволяют сделать предположение о глобальном характере радиоактивного загрязнения региона и отсутствии влияния локальных источников. Вероятно, формирование глубинных максимумов содержания в изученных колонках можно объяснить последствием трансграничного переноса радионуклидов от западно-европейских предприятий ядерного топливного цикла наряду с топливо перерабатывающими комбинатами в верховьях рек Оби и Енисея.

# Формы нахождения <sup>239</sup>Ри в донных отложениях моря Лаптевых

На рис. 4 и 5 приведены результаты изучения предполагаемых форм нахождения <sup>239</sup>Pu, внесенного в образцы донных отложений моря Лаптевых (ст. 5591 и ст. 5596) в лабораторных условиях, поскольку содержания этого радионуклида не позволяет оценить его формы нахождения в нативных условиях.

Результаты, приведенные на рис. 4, показали, что 8-10% <sup>239</sup>Ри в донных отложениях моря Лаптевых найдено в составе обменной формы (1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH 4.8), в которую, кроме легкорастворимых химических соединений, входят органические вещества разной степени растворимости, в том числе легкорастворимые низкомолекулярные фульвокислоты. С группой относительно подвижных соединений, извлекаемой 1 М HCl, включающей в свой состав аморфные и слабоокристаллизованные оксиды Fe/Mn, а также легкорастворимые органические соединения, связано 36.2 и 39.0% <sup>239</sup>Ри. Основная доля <sup>239</sup>Ри найдена в составе трудно растворимых соединений как органической, так и неорганической природы (вещества растворимые в 6М НСІ и остаток) 54.0 и 57.6% для ст. 5591 и 5595 соответственно.

Использование метода Tessier, который в последнее время часто применяется для изучения





**Рис. 5.** Формы нахождения  $^{239}$ Ри в образцах донных отложений моря Лаптевых, % от общего содержания в образце, оцененные по методу (Tessier et al., 1979).



**Рис. 6.** Распределение <sup>239</sup>Ри и С<sub>орг</sub> по группам органического веществ в образцах донных отложений моря Лаптевых, % от общего содержания в образце.

форм нахождения радионуклидов и химических элементов в почвах либо донных отложениях различных природных сред, дает возможность оценить связи изучаемых элементов как с неорганическими, так и органическими компонентами природных образцов (рис. 5). В составе обменной фракции образцов донных отложений на станциях 5591 и 5595, извлекаемой 0.4 M MgCl<sub>2</sub>, <sup>239</sup>Pu не обнаружен, с карбонатами связано не более 3% <sup>239</sup>Pu. С оксидами Fe/Mn связано 20.4 и 32.1% <sup>239</sup>Pu. Найдена достаточно высокая доля <sup>239</sup>Pu в составе органического вещества донных отложений (29.6 и 39.4% для станций 5591 и 5596 соответственно).

При сравнении результатов, полученных описанными выше методами, можно отметить некоторые расхождения в интерпретации связей <sup>239</sup>Pu с различными формами в образцах донных отложений, что связано с применением различных реактивов для их последовательного выделения. В первом оценивается подвижность <sup>239</sup>Pu, связанного как с неорганическими. так и органическими компонентами донных осадков, в то время как по методу Tessier органическая компонента выделена в виде отдельной фазы. Поэтому сумма активности <sup>239</sup>Ри в обменной и подвижной формах (рис. 4), составляющие 46.6 и 46.2% для образцов 5591 и 5596 выше, чем в карбонатной и формах связанных с оксидами Fe/Mn при применении методики Tessier (рис. 5), которые составляют в сумме 22.2 и 35.2%. Поскольку доля <sup>239</sup>Ри в составе органического вещества донных отложений оказалась значительной (рис. 5), то появилась возможность оценить количественные связи <sup>239</sup>Ри с различными группами органических веществ.

Результаты, представленные на рис. 6 (метод Д.С. Орлова), описывают распределение <sup>239</sup>Ри в составе различных групп органических веществ.

Содержание  $C_{opr}$  в образцах ст. 5591 и 5596 составляет 11.1 и 7.8 мг/г соответственно.

В декальцинате, куда переходят преимущественно подвижные фульво- и низкомолекулярные органические кислоты, свободные и связанные с подвижными Fe/Mn соединениями, а также легкорастворимые минеральные соединения, найдено 14.3% (станция 5591) и 10.1% (станция 5596) <sup>239</sup>Ри, а также 16.0 и 24.4% С<sub>орг</sub>. С группами Гк и Фк в сумме связано 23.1 и 26.8% <sup>239</sup>Ри. При этом основное содержание Сорг найдено в составе Гк. После экстракции органических веществ до 63% <sup>239</sup>Ри остается в остатке, куда входят труднорастворимые органические вешества (гумины) и минеральные соединения разной степени растворимости. Доли <sup>239</sup>Ри, найденные в составе органических веществ (легкорастворимых органических кислот, Фк и Гк) по методу Tessie и Д.С. Орлова, достаточно хорошо сопоставимы. Так, с органическим веществом связано 29.6 и 39.4% <sup>239</sup>Pu (метод Tessier), 36.9 и 37.4% <sup>239</sup>Ри (метод Д.С. Орлова) для станций 5591 и 5596 соответственно.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в данной работе анализ радиоэкологического состояния моря Лаптевых показал, что удельная активность <sup>137</sup>Cs в пробах воды изменяется в пределах 0.3–0.8 Бк/м<sup>3</sup>, в донных осадках диапазон содержаний составляет 1.61 до 7.43 Бк/кг, что в целом не превышает средних фоновых значений для арктического региона. Максимальные уровни активности <sup>137</sup>Cs наблюдаются в районах, находящихся под влиянием дополнительных источников взвешенного материала, в частности, речного выноса. Во всех проанализированных пробах воды и донных отложений удельное содержание изотопов <sup>239,240</sup>Pu находится ниже уровня минимально детектируемой активности.

Скорости седиментации в двух отобранных колонках современных осадков, рассчитанные по методу избыточного <sup>210</sup>Pb, составляют 0.18 и 0.23 см/год. Вертикальные профили распределения <sup>137</sup>Cs в колонках демонстрируют глубинные максимумы содержания, лежащие в пределах 4—6 см, по возрасту соответствующие 90-м годам прошлого века.

Оценочные результаты, полученные при изучении форм нахождения  $^{239}$ Pu в лабораторных условиях, показали, что в морских донных отложениях моря Лаптевых 8—10% плутония находится в составе обменной, относительно подвижной формы, на долю Фк и группы низкомолекулярных органических кислот приходится около 25%  $^{239}$ Pu, с группой Гк связано 12%  $^{239}$ Pu. Наличие плутония в составе низкомолекулярных кислот и ФК дает основание предполагать динамическую

миграционную активность этого радионуклида в системе морская вода-донные отложения. В целом эксперимент с оценкой форм нахождения <sup>239</sup>Pu в осадках носит модельный характер и не позволяет сделать четкого заключения о нативных формах плутония в донных отложениях моря Лаптевых.

Море Лаптевых является возможным плацдармом эффективного освоения нефтегазовых ресурсов Арктического шельфа России. В настоящее время обсуждается возможность полноценного изучения нефтегазового потенциала моря Лаптевых, что связано с высокими предпосылками его нефтегазоносности. Результаты, представленные в этой статье, по содержанию радионуклидов в морской воде, распределению их по глубине донных отложений, изучению связей <sup>239</sup>Pu с органическими и неорганическими компонентами донных отложений, могут быть использованы для оценки экологической ситуации в море Лаптевых, одном из малоизученных морей региона Российской Арктики.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН 0137-2019-001.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексахин Р.М. (1992) Сельскохозяйственная радиоэкология. М.: Экология, 400 с.

Аринушкина Е.В. (1970) Руководство по химическому анализу почв. Изд. Московского университета. 486 с.

Астахов А.С., Семилетов И.П., Саттарова В.В., Shi Xuefa, Hu Limin, Аксентов К.И., Василенко Ю.П., Иванов М.В. (2018) Редкоземельные элементы донных осадков Восточно-Арктических морей России как индикаторы терригенного сноса. ДАН. **482**(4), 451-455.

Ветров А.А., Романкевич Е.А., Беляев Н.А. (2008) Хлорофилл, первичная продукция, потоки и баланс органического углерода в море Лаптевых. *Геохимия*. **1**(10), 1122-1130.

Vetrov A.A., Romankevich E.A., Belyaev N.A. (2008) Chlorophyll, primary production, fluxes, and balance of organic carbon in the Laptev sea. *Geochem. Int.* **46**(10), 1055-1063.

Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Кларк С.В., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. (2005) Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды. *Радиохимия.* **47**(6), 550-555.

Горяченкова Т.А., Емельянов В.В., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Степанец О.В., Мясоедов Б.Ф (2000). Содержание плутония в воде и донных отложениях Карского моря. *Радиохимия*. 42(3), 264-268.

Горяченкова Т.А., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю., Лавринович Е.А., Казинская И.Е., Лигаев А.Н., Травкина А.В., Новиков А.П. (2019) Содержание техногенных радионуклидов в воде, донных отложениях и бентосе Карского моря и мелководных заливов архипелага новая Земля. *Геохимия*. **64**(12), 1261-1268.

Goryachenkova T.A., Borisov A.P., Solov'eva G.Y., Lavrinovich E.A., Kazinskaya I.E., Ligaev A.N., Travkina A.V.,

Novikov A.P. (2019) Content of technogenic radionuclides in water, bottom sediments, and benthos of the Kara sea and shallow bays of the Novaya Zemlya archipelago. *Geochem. Int.* **57**(12), 1320-1326.

Дружкова Е.И., Макаревич П.Р. (2013) Исследование фитопланктона моря Лаптевых: история и современность. *Труды Кольского научного центра РАН*.

Купцов В.М., Лисицын А.П., Шевченко В.П., Буренков В.И. (1999) Потоки взвешенного вещества в донные отложения моря Лаптевых. Океонология. **39**(4), 597-604.

Матишов Г.Г., Касаткина Н.Г., Усягина И.С. (2019) Техногенная радиоактивность вод центрального полярного бассейна и смежных акваторий Арктики. *ДАН*. **485**(1), 93-98.

Орлов Д.С. (1992) Химия почв. М.: МГУ, 399 с.

Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Федорова З.М., Емельянов В.В., Мясоедов Б.Ф. (1984) Методы определения плутония в почвах. *Радиохимия*. **26**(4), 460-468.

Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Новиков А.П., Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Струков В.Н., Шишкунова Л.В., Мясоедов Б.Ф. (2003) Формы нахождения и миграционное поведение Ри и Ат в пойменных почвах и донных отложениях реки. Енисей. *Радиохимия.* **45**(5), 471-478.

Санжарова Н.И. Сысоева А.А., Исамов Н.Н. (2005) Роль химии в реабилитации сельхозугодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению. *Российский химический журн.* **3**, 26-34.

Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. (2006) Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ, 286 с.

Joshi S. (1985) Lantanium ftoride coprecipitation technique for the preparation of actinides for alpha-particle spectrometry. *J. Radioanal. Nuclear. Chem.* **90**, 409-414.

Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979) Sequental extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.

Travkina A.V., Goryachenkova T.A., Borisov A.P., Solovieva G.Yu., Ligaev A.N., Novikov A.P. (2017) Monitoring of environmental contamination of Kara Sea and shallow bays of Novaya Zemlya. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **311**, 1673-1680.

# ОЦЕНКА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД НЕФТЯНЫХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ИК-МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. Н. Г. Таныкова<sup>*a*</sup>, Ю. Ю. Петрова<sup>*a*</sup>, \*, М. Ю. Спасенных<sup>*a*</sup>, <sup>*b*</sup>, \*\*, Э. А. Вторушина<sup>*c*</sup>, М. Г. Кульков<sup>*c*</sup>, М. Н. Вторушин<sup>*c*</sup>, В. М. Куклина<sup>*c*</sup>, \*\*\*, С. В. Нехорошев<sup>*d*</sup>, \*\*\*\*, Е. В. Козлова<sup>*a*</sup>, <sup>*b*</sup>, Ю. В. Костина<sup>*e*</sup>, \*\*\*\*

<sup>а</sup>Сургутский государственный университет, пр. Ленина, 1, Сургут, 628412 Россия

<sup>b</sup>Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

<sup>с</sup>Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана,

ул. Студенческая, 2, Ханты-Мансийск, 628007 Россия

<sup>d</sup>Ханты-Мансийская государственная медицинская академия, ул. Мира, 40, Ханты-Мансийск, 628011 Россия <sup>e</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,

> Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия \*e-mail: petrova\_juju@surgu.ru \*\*e-mail: spasennykh@skolkovotech.ru \*\*\*e-mail: KuklinaVM@nacrn.hmao.ru \*\*\*\*e-mail: serg-nehor@rambler.ru \*\*\*\*\* e-mail: julia@ips.ac.ru Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В работе на примере образцов контрастных по содержанию органического вещества осадочных пород – нефтяных сланцев баженовской свиты и песчаника тюменской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, показана возможность одновременного изучения минералогического и структурно-группового состава, а также полуколичественной оценки содержания минералов и органического вещества пород методом ИК-Фурье-микроскопии, используя полосы, характеризующие валентные колебания связей: Si–O и Al–O–Si глинистых минералов (990–1090 см<sup>-1</sup>), Si–O–Si кварца (798 см<sup>-1</sup>), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> карбонатных минералов (1460 см<sup>-1</sup>), а также валентных колебаний С–H алифатических (2800–3000 см<sup>-1</sup>) и С=С ароматических (1600–1650 см<sup>-1</sup>) фрагментов, характеризующих органическое вещество. Полученные результаты хорошо согласуются с традиционными методами валового анализа пород: программируемого пиролиза, рентгенофазового и рентгенофлуо-

ресцентного анализа. Метод ИК-Фурье-микроскопии предоставляет также возможность распределительного анализа поверхности образца с использованием цветного картирования, демонстрируя неоднородность состава пород нетрадиционных коллекторов на примере баженовской свиты. Кроме того, метод позволяет оценить зрелость органического вещества и остаточный генерационный потенциал породы, исходя из соотношения интенсивностей полос валентных колебаний связей алифатических и ароматических фрагментов.

**Ключевые слова:** ИК-Фурье-микроскопия, органическое вещество, минералы, нефтяные сланцы, нетрадиционные коллекторы

DOI: 10.31857/S0016752523030111, EDN: METNBQ

## введение

Для получения минералого-геохимической информации о коллекторе применяют комплекс физико-химических методов (рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализы, пиролитические исследования, газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием и др.), которые требуют длительной пробоподготовки и полного или частичного разрушения исследуемого образца. Возможность использования неразрушающего метода распределительного анализа пород позволила бы увеличить производительность анализа и повысить его информативность, получить новые данные для уточнения геологической модели коллектора и оценки технологий бурения и разработки месторождения (Washburn et al., 2015). Подобная методика актуальна для изучения нефтяных сланцев, являющихся одновременно и нефтематеринской свитой и вместилищем новообразованных углеводородов (коллектором).

ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием – удобный спектроскопический метод анализа, который применяют с середины 20 века в исследованиях минералов пород (Ballard, 2007) и органического вещества керогена (Тараканова и др., 2016; Ganz, Kalkreuth, 1987; Kister et al., 1990; Lin, Ritz, 1993; Landais, 1995; Chen et al., 1998; Petsch et al., 2000), в т.ч. для определения структурно-группового состава, в оценке зрелости, типа керогена и нефтегенерационного потенциала (Ganz, Kalkreuth, 1987; Kister et al., 1990; Lin, Ritz, 1993; Landais, 1995; Chen et al., 1998, Christy et al., 1989). Методом ИК-Фурье спектроскопии (в режиме пропускания, образец таблетировали с бромидом калия) было показано, что полосы поглошения валентных колебаний алифатических С-Н связей (2950-2850 см<sup>-1</sup>) и ароматических С=С связей (~1600 см<sup>-1</sup>) могут быть использованы для оценки зрелости органического вещества (ОВ) и нефтегенерационного потенциала непосредственно в нефтематеринской породе, минуя трудоемкие стадии выделения керогена (Петрова и др., 2020; Tanykova et al., 2021).

ИК-Фурье-микроскопия как экспрессный и неразрушающий метод с возможностями распределительного анализа в последнее время была предложена для определения содержания минералов и органического вещества в нефтяных сланцах (Washburn et al., 2015). Цветное картирование в этом методе позволяет получить информацию о неоднородности распределения и связанности органического вещества в общей матрице исследуемого сланца (Chen, 2014). Кроме того, сочетание ИК-микроскопии с порозиметрией способствует пониманию пористого пространства исследуемых пород. Ранее была показана возможность использования ИК-микроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-Фурье-микроскопия НПВО) для полуколичественной оценки содержания органического вещества в породе (Tanykova et al., 2021). Полученные данные на поверхности шлифованных образцов осадочных пород продемонстрировали неоднородность в распределении органического вещества, а также представление о его химической структуре (соотношение алифатических и ароматических фрагментов).

В данной работе применили метод ИК-Фурьемикроскопии НПВО в исследовании нефтяных сланцев и песчаников для экспрессной оценки минералогического состава и структурно-группового состава органического вещества, а также их содержания в породах. Полученные данные сравнивали с результатами стандартных в нефтяной геохимии методов валового анализа пород. Исследование поверхности образцов методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО позволило получить информацию о распределении некоторых минералов и органического вещества с возможностью визуализации, используя цветное картирование.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Образцы

Объектами исследования служили три подготовленных шлифованием (отшлифованных) образца: песчаник тюменской свиты (нижне-среднеюрского возраста) одного из месторождений Нижневартовского свода Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (образец 1), и породы из разреза баженовской свиты (верхнеюрско-нижнемелового возраста) того же бассейна, месторождения Фроловской мегавпадины (образцы 2 и 3) длиной ~25 мм, шириной ~15 мм и толшиной не более 1 мм. Согласно литолого-петрографическому описанию образец 1 является светло-серым средне-зернистым слабослюдистым песчаником с глинисто-карбонатным цементом, плотным и однородным, образец 2 – высокоуглеродистая пиритизированная глинисто-карбонатно-кремнистая порода и 3 – углеродистая сильнокарбонатно-кремнисто-глипиритизированная нистая порода.

#### Методы и методики

Исследования образцов методом ИК-Фурьемикроскопии НПВО проводили с использованием ИК-микроскопа AIM-9000 (Shimadzu, Япония), оборудованного МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом, в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с Geкристаллом. На каждом образце был выбран участок, разделенный на 9 зон, в каждой из которых регистрировали ИК-спектры на площадке размером  $300 \times 400$  мкм в 12 точках с шагом 100 мкм в спектральном диапазоне 4000-700 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и числом сканирований 100. Цветное картирование поверхности выбранных участков проводили по полосам поглощения валентных и деформационных колебаний групп Si-O, Si-O-Si и O-C-O глинистых. кремнистых и карбонатных минералов, а также валентных колебаний С-Н и С=С связей алифатических и ароматических структур органического вещества с использованием программного обеспечения AIMsolution Analysis (Shimadzu). Оценку содержания минералов и органического вещества, а также химической структуры органического вещества проводили с использованием относительных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах, рассчитанных как отношение интенсивности соответствующей полосы к сумме интенсивностей полос (метод нормирования).

Для сравнения результатов, полученных методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО, исследуемые образцы были изучены методами минералогического и органического геохимического анализа, а именно полнопрофильного рентгенофазового анализа осадочных горных пород с уточнением содержания минеральных фаз по методу Ритвельда (Тауlor, 1991; Ufer et al., 2008), рентгенофлуоресцентного анализа (Yarbrough et al., 2019), экстракции битумоидов (Zhang et al., 2021), пиролиза по методике Рок-Эвал (Espitalie et al., 1985), SARA-анализа для определения компонентного группового состава экстрагированных битумоидов (Kayukova et al., 2017) и хромато-масс-спектрометрического анализа насыщенной и ароматической фракций (Vakhin et al., 2017). Для этого образцы пород измельчали в планетарной мельнице до размера частиц менее 500 мкм и экстрагировали битумоиды хлороформом методом ускоренной экстракции при повышенном давлении в аппарате Dionex ASE350 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) около 80 мин. Разделение битумоидов проводили с предварительным осаждением асфальтенов 40-кратным избытком н-гексана в течение суток при комнатной температуре без доступа света. Из полученной мальтеновой фракции битумоида методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии последовательно элюировали фракции насыщенных углеводородов и ароматических соединений смесью петролейный эфир/бензол (85/15 об. %) и фракцию смол смесью изопропанол/толуол (50/50 об. %). Границы элюирования фракций определяли под УФ-светом (светофильтр, 365 нм). Измельченные образцы, в т. ч. экстрагированные и высушенные после экстракции хлороформом, далее исследовали с использованием пиролизатора HAWK RW (Wildcat technologies, Humble, США) по методике Рок-Эвал (Вторушина и др., 2018; Espitalie et al., 1985), рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария) и волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X 4200 (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария); а насыщенную (Н $\Phi$ ) и ароматическую (Ар $\Phi$ ) фракции, выделенные из битумоидов по методу SARA-анализа, — газового хроматографа TRACE 1310 (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария) с масс-спектрометрическим детектором TSQ 8000 EVO (ионизация электронным ударом 70 эВ, разделение на капиллярной колонке Elite 5MS, PerkinElmer, США). Хроматограммы фракций насыщенных и ароматических углеводородов регистрировали по общему ионному току в диапазоне масс от 45 до 550 а.е.м., а также дополнительно в режиме мониторинга выборочных ионов по значениям m/z 85 (*н*-алканы и изопреноиды); 191 и 177 (терпаны); 217 и 218 (стераны); 184 и 198 (дибензотиофены); 178 и 192 (фенантрены); 142, 156 и 170 (нафталины); 231 и 253 (ароматические стероиды).

Пиролитические параметры S<sub>1</sub> (мгУВ/г породы, количество термодесорбированных углеводородов, входящих в состав нефтей при температуре 90-300°С), S<sub>2</sub> (мгУВ/г породы, количество углеводородов, образованных в процессе крекинга керогена при нагревании породы от 300 до 650°С),  $T_{\rm max}$ °С, (температура на максимуме пика S<sub>2</sub>) и ТОС (мас. %, общее содержание органического углерода в породе) измеряли во время пиролиза. Индекс продуктивности PI ( $S_1/S_1 + S_2$ ) и содержание карбоната кальция (СаСО<sub>3</sub>, мас. %) рассчитывали согласно (Singh et al., 2020) с использованием пиролитических параметров S1, S2 и S4 (мгCO2/г породы, количество СО2, образовавшегося из органического остатка на стадии окисления при повышении температуры от 300 до 650°С).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-НПВО-спектрах исследованных отшлифованных образцов песчаника тюменской свиты (рис. 1а) и карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты (рис. 1б, 1в) были идентифицированы полосы поглощения валентных (v) и деформационных ( $\delta$ ) колебаний связей функциональных групп, присутствующих в кремнистых, глинистых и карбонатных минералах. Широкая полоса поглощения с максимумом от 990 до 1100 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям Si-O связей силикатных и Al-O-Si связей глинистых минералов в области 900-1000 см<sup>-1</sup> (Заворин и др., 2006; Chen et al., 2015), а также к асимметричным валентным колебаниям SO<sub>4</sub>-тетраэдров и деформационным колебаниям Fe-OH пирита в области 1190, 1160 и 1105 см<sup>-1</sup> (Labus, Lempart, 2018; Rouchon et al., 2012). Плечо 935-950 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах образца 3 баженовской свиты (рис. 1в) соответствует деформационным колебаниям Al-OH каолинита (Labus, Lempart, 2018; Заворин и др., 2006). Дублетная полоса с вершинами при 777 и 798 см<sup>-1</sup> характеризует валентные колебания Si-O-Si колец из SiO<sub>4</sub> α-кварца (Заворин и др., 2006). Для группы карбонатных минералов, таких как доломит, кальцит, арагонит и др., наблюдали полосы поглощения асимметричных валентных, внеплоскостных и плоскостных де-

формационных колебаний  $CO_3^{2-}$  в области 1400, 876 и 712 см<sup>-1</sup> соответственно (Рејсіс et al., 2021). Слабые полосы поглощения О–Н групп в области от 3600 до 3700 см<sup>-1</sup> характерны для кристаллизационной воды глинистых минералов группы каолинита,



**Рис. 1.** ИК-спектры в режиме НПВО пород в зонах с низким (*1*) и высоким (*2*) содержанием органического вещества: (а) – песчаника тюменской свиты (образец 1); (б) и (в) – карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты (образцы 2 и 3).

монтмориллонита, мусковита и др. (Заворин и др., 2006, Chen et al., 2015).

Полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебаний С–Н связей в  $CH_2$  и  $CH_3$  группах (в области 2800–3000 см<sup>-1</sup>) и C=C связей ароматического кольца (~1600–1650 см<sup>-1</sup>) (Lis et al., 2005; Cesar, Quintero, 2020; Labus, Lempart, 2018; Volkov et al., 2021) характеризуют алифатические и ароматические фрагменты органического вещества в исследуемых породах соответственно (рис. 1). Слабые полосы (рис. 1а, 1б) в области 1370–1450 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям С–Н связей алифатических групп, 1220 и 1530 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям С-О эфирных связей, СОО<sup>-</sup> и C=O групп в ароматических структурах органического вещества (Преч и др., 2006; Volkov et al., 2021).

Выбранные образцы пород баженовской свиты, как до (2 и 3), так и после экстракции битумоидов ( $2_{ex}$  и  $3_{ex}$ ), были исследованы методом программируемого пиролиза Rock-Eval (табл. 1). Они характеризуются высоким содержанием органического вещества (ТОС от 5 до 16% в образцах до экстракции, и от 3 до 13% после экстракции), которое относят к керогену II типа с очень хорошим нефтегенерационным потенциалом по классификации Тиссо и Вельте: S<sub>2</sub> 63.4 и 17.8 мг УВ/г породы для 2 и 3 образца соответственно, а значения PI (в интервале 0.1–0.4) и  $T_{max}$  от 439 до 443°С отвечают условиям главной зоны нефтеобразования (нефтяного окна).

Оценку содержания минералов и органического вещества пород проводили с использованием интенсивностей соответствующих полос поглощения в ИК-НПВО-спектрах (рис. 1, табл. 2, 3). Для этого определяли максимальные интенсивности полос в области 790–800, 990–1100, 1400–1440, 1640–1650, 2925 и 3600–3700 см<sup>-1</sup> и рассчитывали содержание (мас. %) кварца, глинистых и карбонатных минералов, ароматических (AR) и алифатических (AL) фрагментов органического вещества, а также кристаллизационной воды соответственно как отношение интенсивности соответствующей

Образец	Глубина, м	ТОС, мас. %	$T_{\rm max}$ , °C	S <sub>1</sub> , мгУВ/г породы	S <sub>2</sub> , мгУВ/г породы	PI	СаСО <sub>3</sub> , мас. %
2	2803	15.74	442	9.80	63.40	0.13	26.13
$2_{ex}$		12.82	443	0.09	51.40	—	25.69
3	2789	5.44	439	6.20	17.80	0.26	10.94
3 <sub>ex</sub>		3.92	443	0.09	9.30	_	10.92

**Таблица 1.** Результаты пиролитических исследований образцов баженовской свиты до (2 и 3) и после (2<sub>ех</sub> и 3<sub>ех</sub>) экстракции

**Таблица 2.** Оценка минералогического состава пород методами ИК-Фурье-микроскопии НПВО (ИК) и рентгенофазового анализа (РФА)

	Содержание минералов, мас. %									
Образец	зец глины, полевые шпаты и пирит		кварц		карбонаты					
	ИК* (990-1090 см <sup>-1</sup> )	РФА	ИК* (791-801 см <sup>-1</sup> )	РФА	ИК* (1400—1460 $c M^{-1}$ ) РФ					
1	$84.3\pm5.0$	_	$10.3 \pm 3.8$	_	$0.3 \pm 0.2$	_				
2	$41.8 \pm 13.4$	28.5	$23.2\pm10.5$	32.4	$34.1\pm4.4$	39.1				
3	$84.0 \pm 1.2$	61.2	$13.2 \pm 1.1$	26.0	$0.6 \pm 0.2$	12.7				

\* 16-33 измерений, доверительная вероятность Р 0.95.

**Таблица 3.** Оценка содержания и группового состава органического вещества пород методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО

Содержание*, мас. %   Образец AL(2929 см <sup>-1</sup> ) AR(1600 см <sup>-1</sup> )	Содержан	ие*, мас. %		Пиролиз Ро	к-Эвал	SARA		
	$AI(2929 \text{ cm}^{-1})$	$AP(1600 \text{ cm}^{-1})$	AL:AR	TOC %	Ы	содержание, мг/г породы		
	AR(1000 CM )		100,70	11	ΗΦ	ApΦ		
1	$0.5\pm0.5$	$2.8 \pm 3.2$	$0.17\pm0.03$	—	_	_	—	
2	$3.3 \pm 1.5$	$13.4 \pm 11.7$	$0.60\pm0.44$	15.74	0.13	4.1	6.2	
3	$1.1 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.3$	$1.05\pm0.31$	5.44	0.26	4.4	4.0	

\* 8-34 измерений, доверительная вероятность Р 0.90.

полосы к их сумме (метод нормирования). Содержание органического вещества оценивали как сумму алифатических и ароматических фрагментов.

По минералогическому составу, найденному методами рентгенофазового анализа и ИК-микроскопии, исследуемые образцы баженовской свиты представляют собой пиритизированные глинисто-карбонатно-кремнистые и карбонатно-кремнисто-глинистые породы (табл. 2) со средним содержанием (согласно методу ИК-микроскопии) глинистых минералов, полевых шпатов и пирита от 42 (образец 2) до 84% (образец 3), кварца от 13 (образец 3) до 23% (образец 2) и карбонатов от 0.6 (образец 3) до 34% (образец 2). Эти данные хорошо согласуются с результатами (табл. 2, 4) рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов (по содержанию SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO). Однако, некоторые отклонения в оценке содержания минералов методом ИК-микроскопии от резуль-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 3 2023

татов рентгенофлуоресцентного анализа можно объяснить наложением полос поглощения валентных колебаний глинистых и кремнистых минералов.

В ИК-спектрах образца песчаника тюменской свиты преобладают полосы валентных колебаний Si–O кварца (1000–1200 см<sup>-1</sup>), валентных колебаний Si–O–Si колец из SiO<sub>4</sub>  $\alpha$ -кварца (дублет 777 и 798 см<sup>-1</sup>) (Заворин и др., 2006), валентных колебаний Si–O и асимметричных валентных Al–O (1037–1043 см<sup>-1</sup>) глинистых минералов (каолинита и иллита) (Volkov et al., 2021), что вполне соответствует литолого-петрофизическому описанию породы как песчаник с глинисто-карбонатным цементом: от 6.5 до 14.1% кварца и от 79.3 до 89.3% глин и алюмосиликатов, а также не более 0.5% карбонатов (табл. 2).

Образец					Массов	ая доля,	мас. %				
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	BaO	$P_2O_5$
2	32.33	7.21	5.82	4.61	1.07	0.60	0.64	18.85	0.27	0.24	0.12
3	37.57	13.05	12.56	4.67	2.16	2.10	0.99	7.65	0.58	0.18	0.30

Таблица 4. Химический состав образцов баженовской свиты, найденный методом рентгенофлуоресцентного анализа

Оценку содержания органического вещества в исследуемых породах проводили методом нормирования по наиболее интенсивным полосам валентных асимметричных колебаний С-Н связей в CH<sub>2</sub> группах при 2925 см<sup>-1</sup> алифатических (AL) и валентных колебаний С=С связей при 1600 см<sup>-1</sup> ароматических (AR) фрагментов (табл. 3). Содержание органического вещества в породах баженовской свиты, найденное как сумма средних содержаний алифатических и ароматических фрагментов, 16.7% (образец 2) и 2.1% (образец 3), хорошо согласуется со значениями ТОС – 17.74 и 5.44% и S<sub>2</sub> – 63.4 и 17.8 мгУВ/г породы для образцов 2 и 3 соответственно, что характеризует эти породы как нефтематеринские с очень высоким генерационным потенциалом. Соотношение интенсивностей выбранных полос С–Н (2925 см<sup>-1</sup>) и С=С (1600 см<sup>-1</sup>) колебаний использовали для оценки группового состава органического вещества (соотношение алифатических и ароматических фрагментов AL : AR) и его зрелости (табл. 3). Полученные значения AL: AR образцов 2 и 3 баженовской свиты хорошо согласуются с соотношением содержаний насыщенной (НФ) и ароматической (АрФ) фракций (мг/г породы), выделенных битумоидов методом SARA анализа (табл. 3). Кроме того, следует отметить, что для образца 3 значение AL : AR увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с таковым для образца 2, так же как и индекс продуктивности PI, значения которого характеризуют органическое вещество исследуемых пород как зрелое (в зоне нефтяной генерации) со степенью катагенеза МК<sub>2</sub> по градации Н.Б. Вассоевича.

Газо-хроматографический анализ фракции насыщенных углеводородов показал однотипный характер молекулярно-массового распределения *н*-алканов состава C14—C38 в исследуемых образцах 2 и 3 с максимумом на C17—C22. По соотношению индикатора генезиса нефти Pr/Ph (соотношение пристан:фитан), значения которого составили 0.11 и 0.59 для образцов 2 и 3 соответственно, полученные экстракты соответствуют морскому фациально-генетическому типу органического вещества, накапливавшегося в восстановительных условиях. Для однотипных отложений по параметрам Pr/C17 и Ph/C18 можно отметить более высокую степень термической зрелости для образца 2 (Pr/C17 = 0.28 и Ph/C18 = 0.53) по сравнению с образцом 3 (Pr/C17 = 0.37 и Ph/C18 = 0.61), что хорошо согласуется с полученными методом ИК-Фурье-микроскопии значениями AL : AR. В смеси бициклических ароматических углеводородов экстрактов ароматической фракции доминируют ди- и триметилзамещенные гомологи нафталина. В составе трициклических аренов преобладают фенантрены, а среди них – голоядерные и метилзамещенные структуры (1- и 9-метилфенантрен). Были идентифицированы гетероциклические соединения – дибензотиофены. Среди них преобладают дибензотиофен (ДБТ) и его монометилзамещенные (МДБТ) гомологи. Идентифицированы четыре изомера МДБТ с преобладанием 4-МДБТ. В экстракте ароматической фракции образца 3 соотношение 4-МДБТ : 1-МДБТ составило 3.77, а в экстракте образца 2 – 2.90. Идентифицирована также группа ароматических стероидов С20-С29 с преобладанием триароматических по сравнению с моноароматическими гомологами: их соотношение в образцах 2 и 3 составило 2.85 и 2.12 соответственно. Это также может быть связано с большой степенью термического преобразования органического вещества сланцевых образцов баженовской свиты.

Основываясь на полученных данных методом ИК-микроскопии НПВО (табл. 3, образец 1), в песчанике тюменской свиты (среднее содержание органического вещества 3.3%) значение AL : AR 0.17 соответствует преобладанию ароматических фрагментов в структуре органического вещества, что можно интерпретировать как значительное количество углефицированного растительного детрита среди обломочного материала породы.

В отличие от методов валового анализа, метод ИК-Фурье-микроскопии НПВО дает представление не только о структурно-групповом составе и содержании органического вещества и минералов в породах, но и их распределении на исследуемой поверхности образца. Так минеральный состав образца 2 отличается от состава двух других исследуемых образцов сравнительно большим содержанием карбонатов (рис. 2) и их неравномерным распределением (от 8 до 49%). Распределение глинистых минералов и кварца в этом образце тоже неоднородно: от 16 до 65% и от 14 до



**Рис. 2.** Распределение карбонатов на участке поверхности отшлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО (глинисто-карбонатно-кремнистая порода баженовской свиты, образец 2; картирование с использованием полосы валентных колебаний  $CO_3^{2-}$  1400 см<sup>-1</sup>).



**Рис. 3.** Распределение глинистых минералов на участке поверхности отшлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО (глинисто-карбонатно-кремнистая порода баженовской свиты, образец 2; картирование с использованием полосы валентных колебаний Si–O 990–1090 см<sup>-1</sup>).

30% соответственно. На рис. 2 и 3 представлено цветное картирование участка поверхности образца 2 с распределением карбонатов и глинистых минералов соответственно. Так на рис. 3 зеленым, желтым и красным цветом показаны зоны с содержанием глинистых минералов на исследуемой поверхности от 30 до 65%. Образец 3 заметно отличается по сравнению с образцом 2 меньшим содержанием карбонатов (от 0.5 до 4%) и кварца (от 8 до 20%) и бо́льшим содержанием глинистых минералов (от 77 до 90%).

Распределение органического вещества в исследуемых участках на поверхности образцов 2 и 3 баженовской свиты, отличающихся содержанием,



**Рис. 4.** Распределение ароматических (а) и алифатических (б) фрагментов органического вещества на участке поверхности шлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО: (а) – глинисто-карбонатно-кремнистая порода, образец 2, картирование с использованием полосы колебаний C=C связей 1600 см<sup>-1</sup>; (б) – карбонатно-кремнисто-глинистая порода, образец 3, картирование с использованием полосы асимметричных колебаний C–H связей в CH<sub>2</sub> группах 2925 см<sup>-1</sup>.

химической структурой (AL : AR) и количеством TOC (табл. 3), крайне неравномерно (рис. 4a, 4б). На рис. 4а показано цветное картирование участка поверхности образца 2 по интенсивности полосы колебаний C=C ароматических фрагментов ( $1600-1640 \text{ сm}^{-1}$ ), а на рис. 4б – образца 3 по интенсивности полосы колебаний C–H алифатических фрагментов ( $2925 \text{ сm}^{-1}$ ) органического вещества. Так в образце 2, где превалирует содержание ароматических фрагментов в структуре органического вещества, их распределение на исследуемом участке поверхности варьирует от 2 до 69 мас. % (рис. 4а), при этом содержание алифатических фрагментов – от 1 до 11 мас. %. В образце 3 содержание органического вещества существенно меньше, чем в образце 2 (табл. 3), и варьирует на примере распределения алифатических фрагментов от 0.4 до 6 мас. % (рис. 46). Полученная методом ИК-микроскопии НПВО информация о распределении и химической структуре органического вещества, так же как и о распределении минералов может быть использована для построения геологической модели нетрадиционных коллекторов и получения новых знаний об их пористости и проницаемости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод ИК-Фурье-микроскопии НПВО является удобным неразрушающим методом анализа образцов, характеризующихся сложнопостроенной органо-минеральной матрицей, на примере пород баженовской и тюменской свит. который не требует трудоемкой пробоподготовки по сравнению с методами валового анализа. Методом ИК-микроскопии НПВО был выполнен структурно-групповой анализ с полуколичественной оценкой содержания минералов и органического вещества, а также распределительный анализ поверхности отшлифованных образцов с цветным картированием. Было показано, что найленный минералогический состав исслелуемых образцов баженовской свиты хорошо согласуется с их литолого-петрографическим описанием и результатами рентгенофазового анализа. Содержание органического вещества, найденное с использованием относительной интенсивности полос валентных колебаний С-Н и С=С связей алифатических и ароматических фрагментов, хорошо согласуется с пиролитическим параметром ТОС. Было показано также, что методом ИК-микроскопии НПВО для однотипных отложений корректно сравнивать зрелость органического вещества и остаточный нефтегенерационный потенциал породы исходя из соотношения интенсивностей полос колебаний валентных связей алифатических и ароматических фрагментов, которое хорошо согласуется с комплексом пиролитических и молекулярных индексов.

Методом ИК-микроскопии в сочетании с цветным картированием было показано неоднородное распределение карбонатов и органического вещества на поверхности отшлифованных образцов карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты. Возможность одновременного пространственного распределения минералов и органического вещества породы методом ИК-микроскопии для неоднородных и керогенонасышенных нефтяных сланцев, в комплексе с другими методами исследования, повышает достоверность построения геологических и бассейновых моделей, способствует успешному поиску потенциально коллекторских горизонтов и переводит на более детальный уровень степень оценки нефтегазоносности осадочных пород, обогащенных органическим веществом.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории хроматографических методов исследований АУ "Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана" Г.М. Салахидиновой за помощь в проведении эксперимента.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, https:// rscf.ru/project/22-13-20016/.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вторушина Э.А., Булатов Т.Д., Козлов И.В., Вторушин М.Н. (2018) Современный метод определения пиролитических параметров горных пород. *Геология неф-ти и газа*. **2**, 71-77.

Заворин А.С., Буваков К.В., Гладков В.Е., Красильникова Л.Г. (2006) Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части Канско-Ачинских углей. Известия Томского политехнического университета. **309** (4), 123-129.

Петрова Ю.Ю., Таныкова Н.Г., Спасенных М.Ю., Козлова Е.В. (2020) Возможности метода ИК-спектроскопии в оценке нефтегенерационного потенциала нефтяных сланцев. Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. **61**(1), 34-42.

Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. (2006) Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 439 с.

Тараканова А.В., Кардашева Ю.С., Исиченко И.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. (2016) Физико-химический анализ керогенсодержащей породы (горючего сланца). Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. 57(5), 356-363.

Ballard B.D. (2007, November) Quantitative mineralogy of reservoir rocks using Fourier transform infrared spectroscopy. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro. SPE-113023-STU.

Cesar J., Quintero K. (2020) Organic geochemistry of kerogen from La Luna Formation, Western Venezuelan Basin, using diffuse reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy (DRFTIR). *Fuel.* **282**, 118805.

Chen J., Ping L., Jinchao L. (1998) Using kerogen FTIR parameters for determination of organic facies. *Chin. Sci. Bull.* **43**, 681-684.

Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. (2014) Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis. *J. Microsc.* **256**, 177-189.

Chen Y., Zou C., Mastalerz M., Hu S., Gasaway C., Tao X. (2015) Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences – A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 30223-30250.

Christy A.A., Hopland A.L., Barth T., Kvalheim O.M. (1989) Quantitative determination of thermal maturity in sedimentary or-ganic matter by diffuse reflectance infrared spectroscopy of asphaltenes. *Org. Geochem.* **14**, 77-81.

Espitalie J., Deroo G., Marquis F. (1985) La pyrolyse rockeval et ses applications. *Revue d'IFP*. **40**, 563-579.

Ganz H., Kalkreuth W. (1987) Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evo-

lution of source rock and oil shale potentials. *Fuel.* **66**, 708-711.

Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A.V. (2017) Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes. *Energy & Fuels.* **31**(8), 7789-7799.

Kister J., Guiliano M., Largeau C., Derenne S., Casadevall E. (1990) Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-i.r. spectroscopy. *Fuel.* **69**, 1356-1361.

Labus M., Lempart M. (2018) Studies of Polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods. *J. Pet. Sci. Eng.* **161**, 311-318.

Landais P. (1995) Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data. *Org. Geochem.* **23**, 711-720.

Lin R., Ritz G.P. (1993) Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales. *Appl. Spectrosc.* **47**, 265-271.

Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. (2005) FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance  $R_0$  in type-II kerogens from Devonian black shales. *Org. Geochem.* **36**, 1533-1552.

Petsch S., Berner R., Eglinton T. (2000) A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* **31**, 475-487.

Pejcic B., Heath C., Pagès A., Normore L. (2021) Analysis of carbonaceous materials in shales using mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. **112**, 103186.

Rouchon V., Badet H., Belhadj O., Bonnerot O., Lavédrine B., Michard J.-G., Miska S. (2012). Raman and FTIR spectroscopy applied to the conservation report of paleontological collections: identification of Raman and FTIR signatures of several iron sulfate species such as ferrinatrite and sideronatrite. J. Raman Spectroscopy. **43**(9), 1265-1274. Singh A.K., Hakimi M.H., Kumar A., Ahmed A., Abidin N.S.Z., Kinawy M., El Mahdy O., Lashin A. (2020) Geochemical and organic petrographic characteristics of high bituminous shales from Gurha mine in Rajasthan. *NW India. Sci. Rep.* **10**, 1-19.

Tanykova N., Petrova Y., Kostina J., Kozlova E., Leushina E., Spasennykh M. (2021) Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR spectroscopy and IR microscopy. *Geosciences.* **11**(7), 277.

https://doi.org/10.3390/geosciences11070277

Taylor J.C. (1991) Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffr.* **6**, 2-9.

Ufer K., Stanjek H., Roth G., Dohrmann R., Kleeberg R., Kaufhold S. (2008) Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method *Clays Clay Miner*. **56**, 272-282. Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Nazimov N.A., Kadyrov R.U. (2017) Thermal transformation of the mobile-hydrocarbon composition of domanik deposits of volga-ural oiland gas-bearing province. *Chem. Technol. Fuels Oils.* **53**, 511-519.

Volkov D.S., Rogova O.B., Proskurnin M.A. (2021) Organic matter and mineral composition of silicate soils: FTIR comparison study by photoacoustic, diffuse reflectance, and attenuated total reflection modalities. *Agronomy*. **11**, 1879.

https://doi.org/10.3390/agronomy11091879

Washburn K.E., Birdwell J.E., Foster M., Gutierrez F. (2015) Detailed description of oil shale organic and mineralogical heterogeneity via Fourier transform infrared microscopy. *Energy Fuels.* **29**(7), 4264-4271.

Yarbrough L.D., Carr R., Lentz N. (2019) X-ray fluorescence analysis of the Bakken and Three Forks Formations and logging applications. *J. Petrol. Sci. Eng.* **172**, 764-775.

Zhang P., Misch D., Hu F., Kostoglou N., Sachsenhofer R.F., Liu Zh., Meng Q., Bechtel A. (2021) Porosity evolution in organic matter-rich shales (Qingshankou Fm.; Songliao Basin, NE China): Implications for shale oil retention. *Marine and Petroleum Geology*. **130**, 105139.

https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105139

324