Том 69, Номер 12

ISSN 0016-7525 Декабрь 2024



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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 12, 2024

Химический состав, минералогия и физические свойства мантии Луны. Обзор	
О. Л. Кусков, Е. В. Кронрод, В. А. Кронрод	1070
Образование К-кимрита в зонах субдукции и его потенциал в транспорте калия, воды и азота в мантию	
А. Г. Сокол, А. В. Корсаков, А. Н. Крук	1139
Хребет Шака (Южная Атлантика) — останец континентальной структуры?	
Н. М. Сущевская, Г. Л. Лейченков, Б. В. Беляцкий, Д. А. Агапитова	1151
Кинетика образования индивидуальных газообразных углеводородов состава C ₁ –C ₅ при гидротермальном воздействии на доманиковый сланец	
Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, А. А. Ильченко, Я. Д. Сенникова, Д. В. Кузьмин	1174

УДК 539.172.3:523.681

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНТИИ ЛУНЫ. ОБЗОР

© 2024 г. О. Л. Кусков^{*, а}, Е. В. Кронрод^а, В. А. Кронрод^а

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

*e-mail: ol_kuskov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г. После доработки 14.07.2024 г. Принята к публикации 06.08.2024 г.

Особую роль в геохимии и геофизике Луны занимает проблема ее внутреннего строения. Основным источником информации о химическом составе и физическом состоянии глубоких недр являются сейсмические эксперименты экспедиций Apollo, гравитационные данные миссии GRAIL, геохимические и изотопные исследования образцов лунного грунта. Несмотря на высокую степень сходства земного и лунного вещества по изотопному составу ряда элементов, вопрос о сходстве и/или различии состава силикатных оболочек Земли и ее спутника вотношении главных элементов остается нерешенным. В обзорной статье проведено обобщение и критический анализ информации о составе и строении Луны, рассмотрены основные противоречия между геохимическими и геофизическими классами моделей внутренней структуры мантии как между собой, так и внутри обоих классов, связанные с оценкой распространенности оксидов главных элементов Fe, Mg, Si, Al, Ca, проанализированы модели валового состава Луны (BSM). Изложены принципы подхода к моделированию внутреннего строения планетного тела, основанные на совместной инверсии интегрального набора селенофизических, сейсмических и геохимических параметров в сочетании с расчетами фазовых равновесий и физических свойств. Обсуждаются два новых класса моделей химического состава Луны, обогащенных кремнеземом (~50% SiO₂) и закисным железом (11–13% FeO, Mg# 79-81) по отношению к валовому составу силикатной составляющей Земли (BSE) - модели Е с земными концентрациями CaO и Al,O, (Earth-like models) и модели М с более высоким содержанием тугоплавких оксидов (Moon-like models), определяющие особенности минералогической и сейсмической структуры лунных недр. Получено вероятностное распределение геохимических (концентраций оксидов) и геофизических (скорости Р-, S-волн и плотность) параметров в четырехслойной мантии Луны в диапазоне допустимых селенотерм. Выявлены систематические различия в содержаниях породообразующих оксидов в силикатных оболочках Земли и Луны. Проведены расчеты минерального состава, скоростей P-, S-волн и плотности E/M моделей и двух классов концептуальных геохимических моделей LPUM (Lunar Primitive Upper Mantle) и TWM (Taylor Whole Moon) с земным содержанием кремнезема (~45 мас. % SiO₂) и различным содержанием FeO и Al₂O₂. Дано обоснование SiO₂-FeO-обогащенной (оливинпироксенитовой) мантии Луны, не имеющей генетического сходства с пиролитовым веществом мантии Земли, что является геохимическим следствием инверсии геофизических параметров и определяется космохимическими условиями и механизмом образования Луны. Основным минералом верхней мантии Луны является высокомагнезиальный ортопироксен с низким содержанием кальция, а не оливин, что подтверждается данными сейсмического зондирования по программе Apollo и поддерживается анализом спектральных данных пород ряда ударных бассейнов, полученных космическими аппаратами. Напротив, скорости продольных и поперечных волн геохимических моделей TWM и LPUM, в которых оливин является основным минералом лунной мантии, не соответствуют сейсмическим данным Apollo. Рассмотрены геохимические ограничения в сценариях формирования Луны. Одновременное обогащение Луны SiO₂ и FeO по отношению к пиролитовой мантии Земли несовместимо с образованием Луны в результате гигантского столкновения из земного вещества или ударного тела (тел) хондритового состава и становится таким же препятствием в современных сценариях формирования Луны, как и сходство в изотопных составах лунных и земных образцов. Обсуждается проблема, как вместить эти разные геохимические факторы в прокрустово ложе космогонических моделей формирования системы Земля-Луна.

Ключевые слова: Луна, внутреннее строение Луны, лунная геофизика, химический состав, происхождение Луны

DOI: 10.31857/S0016752524120013, EDN: IECAKT

1. ВВЕДЕНИЕ

Геохимические и геофизические исследования Луны, начатые более 60 лет назад в XX веке космическими аппаратами Luna, Apollo, Clementine, Lunar Prospector, и, продолженные в XXI веке зондами LRO (Lunar Reconnaissance Orbiter), GRAIL (Gravity Recovery and Interior Laboratory), Kaguya / SELENE, Chang' E, Chandrayaan, позволили получить первые сведения о термическом состоянии, химическом составе и внутреннем строении Луны. Высококачественные исследования гравитационного поля, данные лазерной локации и альтиметрии, радиолокационной интерферометрии, сейсмологии. топографии и электромагнитного зондирования дали значительные ограничения на существование и размеры металлического ядра, строение мантии, оценку толщины, плотности, пористости и химического состава коры и ее латеральной изменчивости.

На основе материалов лунных экспедиций в ранних обзорах (Андерсон, 1975; BVSP, 1981; Taylor, 1982, 1987; Ringwood, 1979; Solomon, 1986; Wanke, Dreibus, 1986; Hood, 1986; Очерки сравнительной планетологии, 1981; Барсуков, 1985; Виноградов, 1975) были просуммированы впервые полученные сведения по геохимии и геофизике Луны. В более поздних работах опубликованы междисциплинарные исследования динамики и внутреннего строения многослойной Луны на основе современных наблюдений и их теоретической интерпретации методами селенодезии, планетарной геофизики и сравнительной планетологии (Williams et al., 2001; Gudkova, Zharkov, 2002; Gusev et al., 2003; Lognonné, 2005; Lognonné, Johnson, 2007; Wieczorek et al., 2006; Ризванов и др., 2007; Petrova et al., 2018; Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Khan, Mosegaard, 2000, 2002; Khan et al., 2006a, 2006b; Гудкова, Раевский, 2013). В последующих публикациях рассмотрены некоторые нерешенные вопросы и разногласия между сейсмическими, композиционными и термальными моделями мантии Луны (Khan et al., 2013, 2014; Кусков, Кронрод, 2009; Kronrod, Kuskov, 2011; Grimm, 2013; Karato, 2013; Laneuville et al., 2013; Zhang et al., 2013). Огромный прогресс, достигнутый в результате дистанционных исследований, равно как и применения новых методологий и инструментальных методов анализа лунных образцов и лунных метеоритов, привел к исключительно важным выводам для геологии, геохимии и геофизики Луны (Neal, Taylor, 1992; Ruzicka et al., 2001; Hiesinger, Head, 2006; Wieczorek et al., 2006, 2013; Shearer et al., 2006; Lognonné, 2005; Demidova, 2007; Neal, 2001, 2009; Khan et al., 2013, 2014; Williams et al., 2001, 2014; Armytage et al., 2012; Dauphas et al., 2014; Nielsen et al., 2021; Yang, Zhao, 2015; Xiao, Head, 2020; Jolliff, 2021; Garcia et

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

al., 2011, 2019; Weber et al., 2011; Robinson, Taylor, 2014; Taylor, 2016; Hauri et al., 2015; Matsumoto et al., 2015; Ivanov et al., 2018; Kuskov et al., 2019a, 2019b, 2023; Li et al., 2019; Lemelin et al., 2019; Nunn et al., 2020; Moriarty et al., 2021a, 2021b; Haviland et al., 2022; Kronrod et al., 2022; Yamamoto et al., 2023; Andrews-Hanna et al., 2023; Gaffney et al., 2023; Mapob, 2023; Pommier et al., 2024).

Однако принципиально важный для геохимии Луны и мантии Земли вопрос о сходстве и/или различии их состава до сих пор остается предметом острой дискуссии. Различия в модельных составах приводят к разным выводам не только о процессах, происходящих во время аккумуляции планет земной группы, но и гипотезах формирования системы Земля-Луна, в том числе широко распространенной, хотя и не общепринятой ударной модели происхождения Луны в результате катастрофического столкновения растушей Земли с телом размером порядка Марса, получившем название Theia. Эта гипотеза гигантского удара предполагает, что Луна образовалась из обломков в результате коллизии молодой Земли с небесным телом примерно 4.5 млрд лет назад, в результате чего была сформирована асимметрия ближней и дальней сторон Луны (Hartmann, Davis, 1975; Harris, Kaula, 1975; Stevenson, 1987; Cameron, Benz, 1991: Ida et al., 1997: Melosh, 2014: Hartmann, 2014: Asphaug, 2014; Canup et al., 2023; Zhu et al., 2019).

Проблема происхождения Луны оказывается тесно связанной с историей ранней эволюции Солнечной системы (Альвен, Аррениус, 1979; Grossman, Larimer, 1974; Lewis, 1997; Витязев и др., 1990) — одной из фундаментальных проблем естествознания, играющей центральную роль в современных сценариях формирования планет и спутников (Urey, 1951; Левин, Маева, 1975; Виноградов, 1975; Энеев, 1979; Галимов, 1995, 2011, 2013, 2019; Galimov, Krivtsov, 2012; Рускол, 1975, 1997; Боярчук и др., 1998; Кусков и др., 2009; Newsom, Taylor, 1989; O'Neill, 1991; Discussion Meeting Issue, 2014; Canup, 2004, 2012; Mapob, 2023; Маров, Ипатов, 2023; Витязев, Печерникова, 1996; Ringwood, 1979; Горькавый, 2007; Svetsov et al., 2012; Reufer et al., 2012; Barr, 2016; Rufu et al., 2017; Hosono et al., 2019; Cuk, Stewart, 2012; Сергеев, Печерникова, 2020). В прагматическом отношении Луна представляет интерес как промежуточная база для полетов к дальним объектам Солнечной системы и как перспективный в будущем источник минерального сырья; одним из удивительных результатов стало получение методом нейтронной спектроскопии с борта Lunar Prospector свидетельств о возможности существования водяного (или водород-содержащих соединений) льда на лунных полюсах — потенциального источника

кислородно-водородного топлива для обеспечения жизнедеятельности последующих экспедиций (Duke et al., 2006; Луна — шаг к технологиям освоения Солнечной системы, 2011; Зеленый и др., 2012; Маров, 2016, 2023; Иванов и др., 2017; Feldman et al., 1998; Marov, Slyuta, 2021; Andreev et al., 2023).

Одним из критериев достоверности существующих гипотез может быть химический состав силикатной порции Луны, выполняющий роль ключевого геохимического ограничения, поскольку данные по элементному и изотопному составу становятся решающими в системе существующих доказательств любой концепции происхождения Луны. Часто предполагается, что планеты земной группы имеют в целом хондритовый состав (Ganapathy, Anders, 1974; Jones, Palme, 2000), поскольку примитивным веществом, сохранившимся с доаккреционной стадии эволюции Солнечной системы, считаются хондриты, сформировавшиеся в разных геохимических и изотопных резервуарах, которые рассматриваются как строительные блоки при аккреции планет. Центральное предположение этой модели состоит в том, что тугоплавкие элементы соответствуют их относительной распространенности в CI хондритах. Это полезное ограничение, хотя нет уверенности в том, что существует группа хондритов, которая могла бы рассматриваться в качестве единственных строительных блоков Земли, равно как и в том, что планеты земной группы были сформированы из вещества известных хондритов или их компонентов (McDonough, Sun, 1995; Campbell, O'Neill, 2012). Другие примитивные материалы из ранней Солнечной системы, вероятно, также сыграли свою роль.

Несмотря на то, что измерения показывают высокую степень изотопной идентичности между лунными и земными породами, вопрос о сходстве и/или различии состава силикатных оболочек Земли (BSE) и ее спутника (BSM) на протяжении многих лет остается нерешенным, порождая острую дискуссию в необозримой геохимической литературе (Галимов, 1995, 2011; Lognonné et al., 2003; Warren, 2005; Taylor et al., 2006; Longhi, 2006; Khan et al., 2006a, 2006b; Kronrod, Kuskov, 2011; Taylor, Wieczorek, 2014; Dauphas et al., 2014; Sossi, Moynier, 2017; Wade, Wood, 2016; Dauphas, 2017; Kuskov et al., 2019a, 2019b, 2023; Kronrod et al., 2022; Hartmann, 2014; Asphaug, 2014; Canup et al., 2023). Проблемы химического состава, минералогии, термической и магматической эволюции, сейсмической структуры, теплового потока и внутреннего строения Луны обсуждаются в обзорах, которые являются не только наиболее полными из доступных на данный момент, но и направлены на перспективы будущих исследований Луны (Shearer et al., 2006; Wieczorek et al., 2006; Lognonné, Johnson, 2007; Barnes et al., 2012; Khan et al., 2013; Garcia et al., 2019; Jolliff, 2021; Haviland et al., 2022; Yang, Wang, 2023; Andrews-Hanna et al., 2023; Gaffney et al., 2023). Тем не менее многие актуальные геохимические проблемы остаются нерешенными. Важнейшей среди них является химический состав Луны и в особенности ее мантии.

В оценках химического состава Луны используются разные подходы и методы: космохимические, основанные на равновесной конденсации солнечной небулы (Morgan et al., 1978) и семикомпонентной хондритовой модели (Ganapathy, Anders, 1974), в предположении. что планеты земной группы образовались в результате процессов, зафиксированных в хондритах, геохимические (анализ лунных образцов, ограничения на элементные отношения и корреляции между содержанием Th, U и тугоплавких оксидов (Wanke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991), петрологические эксперименты (Ringwood, Essene, 1970; Elardo et al., 2011; Charlier et al., 2018; Longhi, 2006) и совокупность геофизических данных (Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988; Kuskov, 1997; Kronrod, Kuskov, 2011; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2007, 2014).

Существует два основных источника информации, позволяющих оценить физико-химическое состояние недр Луны: петролого-геохимические и изотопные исследования образцов лунных пород и метеоритов, и интерпретация геофизических наблюдений (гравитационные данные, поверхностный тепловой поток, сейсмическое и электромагнитное зондирование недр). Несмотря на то, что каждый из них имеет свои собственные методические преимущества и ограничения, оба источника целесообразно использовать вместе при их конверсии в термины состава и температуры для более полного представления о термохимическом состоянии лунных недр.

Петролого-геохимические и геофизические модели Луны имеют противоречия как между собой, так и внутри обоих классов и, кроме того, зависят от комплекса используемых данных и методологического подхода. Первые, включающие ограничения на содержания главных элементов, являются модельно-зависимыми в геохимическом отношении, поскольку основаны на предположениях о хондритовых межэлементных отношениях Si/Mg, Ca/Mg, Al/Mg, заметно различающихся среди метеоритов, что может быть связано с интенсивной ударной переработкой, которую претерпели их родительские тела (Виноградов, 1965; Вуд, 1971; Додд, 1986), степени частичного плавления, оценках содержания Al_2O_3 , оливина и пироксена в морских базальтах (Ringwood, Essene, 1970; Jones, Delano, 1989; Snyder et al., 1992; Warren, 2005; Jones, Palme, 2000; Ruzicka et al., 2001; Taylor et al., 2006; Taylor, Wieczorek 2014). Так, например, Джонс и Делано (Jones, Delano, 1989) в качестве базового ограничения для состава Луны принимают величину (Mg/Al), равную соответствующему отношению в CI-хондритах, а (Mg/Si), равную таковой для верхней мантии Земли. В работе (Jones, Palme, 2000) отмечается, что магнезиальное число Mg# плохо поддается оценке из-за дифференциации магматического океана. Кроме того, петролого-геохимические модели Луны не отражают специфику ее современного термального состояния и сейсмо-плотностного строения.

Менее произвольный путь в определении химического состава Луны состоит в использовании комплекса геофизических данных. Геофизический подход, в основе которого лежит прямая сейсмическая информация о физическом состоянии недр планетного тела, заключается в инвертировании совокупности сейсмических, электромагнитных и гравитационных данных в термальные и композиционные модели планет земной группы и Луны (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Kuskov et al., 2014a, 2014b; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2006a, 2006b, 2007, 2008, 2014; Khan, Connolly, 2008; Cammarano et al., 2009; Kronrod, Kuskov, 2011; Afonso et al., 2013; Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2022). Преимущество этого подхода состоит в том, что он позволяет определить изменения химического состава с глубиной (давлением) с небольшим количеством допущений. В подходе не используются предположения о распространенности элементов в углистых хондритах или определенной смеси хондритов, или геохимические корреляции. Он служит независимым инструментом для проверки геохимических заключений, хотя и не дает сведений о содержаниях второстепенных элементов. Геофизический подход является модельно-зависимым в сейсмическом отношении, его достоверность во многом определяется степенью надежности сейсмологической информации Apollo и интерпретацией границ в мантии (Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Weber et al., 2011; Garcia et al., 2019). Существование глобальных сейсмических границ приобретает принципиальное значение в связи с проблемой широкомасштабного или частичного плавления Луны, в результате которого произошла кристаллизация лунного магматического океана (Lunar Magma Ocean, LMO), дифференциация на оболочки и наличие примитивной нижней мантии, простирающейся вплоть до границы с частично расплавленным переходным слоем или

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

ядром (Wieczorek et al., 2006; Shearer et al., 2006; Elkins-Tanton et al., 2011; Charlier et al., 2018).

Дистанционные исследования и геофизические модели Луны, основанные на математической обработке сейсмических, термических, гравитационных и электромагнитных данных существенно уточнили численные характеристики внутреннего строения и динамической фигуры Луны (безразмерные моменты инерции, периоды лунных свободных колебаний, коэффициенты упругости, термические, скоростные и плотностные свойства, распределение аномалий плотности и напряжения в недрах), привели к переоценке значений толщины и плотности коры, обнаружению ядра и наличия частично расплавленного слоя на границе мантии с ядром (Keihm, Langseth, 1977; Nakamura et al., 1974; Nakamura, 1983; Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006a, 2006b; Gagnepain-Bevneix et al., 2006; Laneuville et al., 2013; Жарков, 2003, 2013; Gudkova, Zharkov, 2002; Гудкова, Раевский, 2013; Karato, 2013; Williams et al., 2001; 2014; Weber et al., 2011; Wieczorek et al., 2013; Raevskiy et al., 2015; Pavlov et al., 2016; Garcia et al., 2011, 2019; Matsumoto et al., 2015; Matsuyama et al., 2016; Долгинов и др., 1975; Галкин, 1978; Чуйкова и др., 2020; Schwinger, Breuer, 2022), но дали лишь косвенную информацию о степени дифференциации Луны, термальном состоянии, химическом и минеральном составе мантии, физических свойствах и химии ядра.

Геохимические модели, основанные на петрологических экспериментах, изотопной систематике, анализе стекол, лунных пород и метеоритов, корреляции между содержаниями Th, U и тугоплавких оксидов и масс-балансовых соотношениях, дают информацию о составе коры, распространенности летучих, сидерофильных и радиоактивных элементов, минералогии мантии при равновесной и/или фракционной кристаллизации LMO (Ringwood, Essene, 1970; Rasmussen, Warren, 1985; Wanke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; Snyder et al., 1992; Warren, 2005; Longhi, 2006; Wieczorek et al., 2006; Shearer et al., 2006; Taylor et al., 2006; Demidova et al., 2007; Dauphas et al., 2014; Sakai et al., 2014; Schmidt, Kraettli, 2022; Elkins-Tanton et al., 2011; Taylor, Wieczorek, 2014; Charlier et al., 2018; Elardo et al., 2011; Johnson et al., 2021; Jing et al., 2022), но представляют слабые ограничения на вариации химического состава по глубине (концентраций породообразующих оксидов, играющих ключевую роль в эволюции Луны и влияющих на количество минеральных фаз — плагиоклаза, оливина, пироксенов, граната) и физические свойства мантии, равно как и в отношении ее дифференциации, связанной с глубиной магматического океана. Наличие толстой, обогащенной алюминием коры, привело геохимиков и космохимиков к предположению, что большая часть Луны обогащена тугоплавкими элементами по сравнению с Землей. Многие исследования, основанные на анализе образцов, дистанционном зондировании и геофизических данных, подтверждают эту идею. Однако другие исследования на столь же веских основаниях предполагают, что Луна не обогащена тугоплавкими элементами по сравнению с Землей. Вопрос в том, насколько репрезентативны составы примитивной мантии и силикатной Земли? Оба термина — синонимы, относящиеся к химическому составу мантии после формирования ядра и до образования континентальной коры.

Синтез геофизических и петролого-геохимических моделей и подходов с привлечением всех имеюшихся данных обладает преимушеством, позволяющим выявить специфику состава и связать химическую (минеральную) природу мантии с ее физическими характеристиками. Петролого-геохимические эксперименты и космохимические наблюдения, дополненные сейсмическими данными, привели к созданию ряда моделей валового состава силикатной порции Земли, табл. 1 (Ringwood, 1977; Taylor, 1987; McDonough, Sun, 1995; Khan et al., 2008). Модели, в основном относящиеся к верхней мантии, находятся в довольно тесном соответствии друг с другом и близки по содержаниям основных оксидов лишь с точностью до 10-20%. Обратим внимание на сильные расхождения в содержаниях тугоплавких оксидов, связанные с различиями в методологических подходах — петрологическом / космохимическом / геофизическом. В геохимических моделях они достигают 20% (Taylor, 1987; McDonough, Sun, 1995; Lyubetskaya, Korenaga, 2007). Чисто геофизические модели верхней мантии Земли приводят к величине 3% Al₂O₂ (Khan et al., 2008), которая в 1.5 раз отличается от классической оценки 4.5% Al₂O₂ по McDonough, Sun (1995). Точно такое же полуторное расхождение в оценке Al₂O₂ существует и для Луны (Taylor, 1987; Longhi, 2006), и для Mapca (Khan, Connolly, 2008; Yoshizaki, McDonough, 2020).

В табл. 1 приведено сопоставление моделей химического состава силикатных оболочек Земли, Луны и Марса — трех планетных тел, для которых существует набор гравитационных, сейсмических, геохимических и космохимических данных, в том числе по лунным и SNC-метеоритам. Среди работ, посвященных оценке состава Марса можно выделить три этапа — до и после обнаружения признаков сходства между SNC-метеоритами и Марсом, и на основе результатов работы космического зонда InSight (Interior Exploration using Seismic Investigations, Geodesy and Heat Transport), совершившего посадку на Марсе в ноябре 2018 года и рассчитанного на изучение внутреннего строения и химического состава планеты; в таблице приведены ссылки на работы, в основном относящиеся ко второму и третьему этапам, из которых можно получить сведения о более ранних результатах. Можно видеть, что модели силикатных оболочек всех трех тел за исключением SiO₂ существенно отличаются по содержанию основных оксидов.

Общие принципы оценки состава, основанные на петролого-геохимических и геофизических данных, часто содержат взаимоисключающие гипотезы и носят остро дискуссионный характер (Ringwood, 1979; Wanke, Dreibus, 1986; Hood, Jones, 1987; Longhi, 2006). Заметные расхождения связаны с оценкой концентраций оксидов Ca, Al и Fe: вариации в содержаниях составляют 3.5-8% для Al₂O₂ и 7–14 мас. % для FeO (рис. 1, табл. 1). В ряде работ предполагается обогащение Луны этими оксидами по отношению к пиролитовой мантии (Morgan et al., 1978; Snyder et al., 1992; Lucey et al., 1995; Taylor et al. 2006; Hood, Jones, 1987; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Lognonné et al., 2003), в ряде других предполагается обогащение Луны закисным железом, в то время как содержания тугоплавких оксидов близки для Луны и Земли (Wanke, Dreibus, 1986; Ringwood, 1979; Khan et al., 2014), третьи настаивают на сходстве земного и лунного вещества (Warren, 2005; Longhi, 2006), к четвертой группе можно отнести составы (Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Dauphas et al., 2014), имеющие близкие или пониженные концентрации тугоплавких элементов, но повышенное содержание FeO и пониженное магнезиальное число (Mg#) и, наконец, к пятой категории относятся геофизические модели, имеющие более высокие содержания тугоплавких элементов, SiO, и FeO (Khan et al., 2006a; Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a; Lognonné et al., 2003) по сравнению с пиролитом, что исключает модели происхождения Луны из вещества мантии Земли.

Наибольшую популярность получили две концептуальные геохимические модели состава Луны, на которых основаны многие петрологические эксперименты по исследованию фракционной или равновесной кристаллизации магматического океана (Elardo et al., 2011; Sakai et al., 2014; Schmidt, Kraettli, 2022; Charlier et al., 2018; Johnson et al., 2021; Jing et al., 2022): модель LPUM (Lunar Primitive Upper Mantle), с концентрациями Al_2O_3 , CaO и FeO, близкими к земным (Longhi, 2006), и модель TWM (Taylor Whole Moon), обогащенная (относительно пиролитовой мантии) Al_2O_3 , CaO и FeO примерно на 50% (Taylor, 1982; Taylor et al., 2006). Longhi (2006) на основе анализа пикритовых магм и зеленых стекол с низким содержанием Al_2O_3

1075

Таблица 1. Модели валового состава силикатных оболочек (кора + мантия) Земли, Луны и Марса, нормализованные в рамках системы CFMAS (мас. %)

Литературный источник	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Mg#	$Al_2O_3 / Al_2O_{3(BSE)}$
	1	ļ	Земля		1		<u> </u>
Ringwood (1977)	45.1	7.9	38.1	3.1	3.9	89.5	0.88
Taylor (1987)	49.9	8.0	35.1	2.89	3.64	88.8	0.82
McDonough, Sun (1995)	45.0	8.05	37.8	3.55	4.45	89.3	1.00
Khan et al. (2008)	47.5	8.4	38.5	2.4	3.0	89	0.67
	1	L	Марс		1	I	L
Khan, Connolly (2008)	44.0	17.0	33.0	2.2	2.5	77	0.55
Khan et al. (2022)	46.7	13.7	32.8	2.7	3.5	81	0.78
Taylor (2013)	43.7	18.1	30.5	2.43	3.04		0.68
Yoshizaki, McDonough (2020)	45.5	14.7	31.0	2.9	3.6		0.80
	I	I	Луна				1
Геохимические модели							
Morgan et al. (1978)	43.7	13.1	29.4	6.1	7.7	80	1.4
Ringwood (1977)	44.6	13.9	33.4	3.4	3.7	81	0.9
Jones, Delano (1989)	42.6	13.6	37.1	3.0	3.7	83	0.8
O'Neill (1991)	44.9	12.5	35.3	3.3	4.0	83	0.9
Wanke, Dreibus (1986)	45.9	13.1	32.6	3.8	4.6	82	1.0
Warren (2005)	47.5	9.5	36.0	3.1	3.9	87	0.8
Dauphas et al. (2014)	48.5	10.6	34.3	3.0	3.6	85	0.8
Snyder et al. (1992)	49.0	12.0	30.0	4.0	5.0	82	1.1
Taylor (1987)	44.0	13.0	32.5	4.5	6.0	84	1.4
Longhi (2006)	45.9	8.0	39.0	3.1	4.0	90	0.9
	1	Геофи	зические м	одели	1	I	<u> </u>
Buck, Toksoz (1980)	48.8	13.1	29.3	3.8	5.0	80	1.1
Lognonné et al. (2003)	53.5	13.3	21.9	4.9	6.4	75	1.4
Khan et al. (2006b)	46.0	12.5	34.0	3.3	4.2	83	0.9
Khan et al. (2006a)	52.0	9.0	32.0	2.5	4.5	84	1.0
Khan et al. (2014)	45.0	11.0	35.0	4.0	4.5		1.0
Kuskov (1997)	49.9	10.8	27.5	4.9	6.9	82	1.5
Kuskov, Kronrod (1998a)	48.5-50	10.4-11.7	28.5-29.6	4.3-4.8	5.9-6.3	82-83	1.4
Kronrod, Kuskov (2011)	49.5-51	11.4-12.1	29.5-29.8	3.3-3.8	4.1-4.8	81-82	0.9-1.1

Примечания. Mg# = $100 \times [(Mg/(Mg + Fe^{2+})]$ — молярное отношение; Al₂O₃/Al₂O_{3(BSE)} — отношение оксида алюминия в планетном теле к Al₂O₃ в силикатной порции Земли по McDonough, Sun (1995).

приходит к выводу, что большая часть оксида алюминия сконцентрирована в полевошпатовой коре и оценивает валовое содержанием Al₂O₂ в Луне на уровне 4 мас. % (здесь и далее все концентрации оксидов выражены в массовых процентах). Можно видеть (табл. 1), что в этом случае наблюдается значительное перекрытие между моделью LPUM и пиролитовым составом верхней мантии Земли, что отражает сходство составов. Напротив, из измерений теплового потока (Langseth et al., 1976; Keihm, Langseth, 1977), согласованных с содержанием урана 33-46 ppb, Taylor (1982) заключает, что Луна обогащена тугоплавкими элементами, и оценивает валовое содержанием Al₂O₂ в Луне на уровне 6%. На основе анализов морских базальтов концентрации FeO в TWM оценивается в 11-13% (Taylor, 1982, 1987; Taylor et al., 2006). Обе модели LPUM и TWM по содержанию Al₂O₂, CaO и FeO различаются в 1.5 раза (рис. 1, табл. 1), т.е. в отношении их распространенности нет консенсуса, в то время как концентрации SiO₂ ~ 45% одинаковы. В обзоре Gaffney et al. (2023) приведено подробное описание результатов моделирования по кристаллизации LMO, основанных на составах TWM и LPUM. Расхождения между моделями LPUM и TWM и выводы, вытекающие из экспериментов по кристаллизации, связаны с принципиальным отсутствием информации о составе и композиционных вариациях лунной коры и мантии.

Помимо неопределенности в распространенности Al₂O₂, CaO и FeO, возникает вопрос о достоверности определений в отношении SiO₃. Если в материковой коре содержания кремнезема (44-46% SiO₂) определены достаточно надежно (Taylor, 1982; Demidova et al., 2007; Khan et al., 2007), то в мантии они неизвестны. Обычно постулируется ad hoc, что концентрация SiO, в BSM составляет ~45%, как и в BSE (табл. 1). В работе (Hauri и др., 2015) на основании изотопных аргументов принимается идентичность составов Земли и Луны в отношении основных оксидов. Геохимические и геофизические интерпретации состава лунной мантии, основанные на традиционном понимании данных эпохи Аполлона, отдавали предпочтение составу мантии с преобладанием оливина (Hood, Jones, 1987; Taylor, 1987; Ringwood, 1979; Longhi, 2006; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991). Позже, в основном в геофизических работах с учетом новых данных и методов анализа ранние геохимические интерпретации стали пересматриваться (Kuskov, 1997; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006b; Kronrod, Kuskov, 2011).

Существуют разногласия в отношении литологии верхней мантии (Li et al., 2019; Hu et al., 2019; Yamamoto et al., 2023). Отмечается, что в коллекции образцов, отобранных аппаратами



Рис. 1. Модели валового состава Луны (кора + мантия) по геохимическим и геофизическим данным в сравнении с составом силикатной порции Земли (звезда, McDonough, Sun, 1995). М78 = Morgan et al., 1978; R77 = Ringwood, 1977; B&T80 = Buck, Toksoz, 1980; TWM = Taylor, 1982; J&D89 = Jones, Delano, 1989; S92 = Snyder, 1992; L03 = Lognonné et al., 2003; LPUM = Longhi, 2006; W05 = Warren, 2005; Kh07 = Khan et al., 2007; E11 = Elkins-Tanton et al., 2011; D14 = Dauphas et al., 2014; K19Cold/Hot — оценки состава для холодных (Cold) и горячих (Hot) моделей Луны (Kuskov et al., 2019а). K22E/M = Kronrod et al., 2022, оценки состава для моделей E с земными значениями Al₂O₃и CaO, и моделей M с более высоким их содержанием.

Apollo и Луна, и в лунных метеоритах присутствие мантийных оливинов не было окончательно идентифицировано (Melosh et al., 2017; Moriarty et al., 2021а; Демидова и др., 2019; Prissel, Gross, 2020); более подробно анализ этой проблемы приведен в (Moriarty et al., 2021а). Анализы спектральных данных пород ударных бассейнов, полученные китайскими станциями Chang'E-3, 4, дали характеристики минерального состава лунного грунта и нашли подтверждения как оливин-, так и пироксен-содержащей верхней мантии в местах посадки аппаратов, причем в особенно крупных бассейнах типа Южный полюс-Эйткен преобладают пироксены с низким содержанием кальция (Hu et al., 2019; Lemelin et al., 2019; Melosh et al., 2017; Moriarty et al., 2021a, 2021b; Yamamoto et al., 2023). В работах (Kuskov, 1997; Kuskov et al., 2014а, 2015) на основе инверсии гравитационных и сейсмических данных приведены аргументы в пользу пироксенитовой верхней мантии с преобладанием ортопироксенового компонента.

Таким образом, несмотря на непрекращающийся в течение многих лет конструктивный диалог между геофизическими и геохимическими группами исследователей и безусловные достижения, неоднозначность в интерпретации данных Apollo и неопределенность в оценках BSM не позволяют построить унифицированную модель внутреннего строения Луны, удовлетворяющую совокупности геофизических и петролого-геохимических параметров. Противоречивые выволы в отношении распространенности породообразующих оксидов (рис. 1, табл. 1), существенно влияющих на момент инерции и среднюю плотность Луны (FeO), пропорции граната (Al₂O₂), оливина и пироксена (SiO₂), сейсмические свойства мантии (FeO, Al₂O₂, SiO₂), свидетельствуют о необходимости поиска потенциального консенсуса между геофизическими и геохимическими моделями и побуждают нас подойти к переоценке химического состава Луны. В настоящей работе, опираясь на ранее полученные выводы, дополненные новыми результатами, проведено обобщение геохимических, геофизических и космохимических данных. Обсуждаются характерные черты сходства и/или различия в составах силикатных оболочек Земли и ее спутника и новые модели химического состава Луны. основанные на совместной инверсии селенофизических, сейсмических и геохимических параметров, в сочетании с методами физики минералов и расчетами фазовых равновесий. Рассмотрены геохимические и космохимические ограничения в сценариях формирования Луны.

2. ПОДХОД

Вне зависимости от модели и механизма происхождения Луны, образовавшееся первичное вещество формирует в результате процессов конденсации и аккреции будущий спутник Земли. Прошедшее через все этапы магматической эволюции, это вещество в результате частичного плавления претерпевает дифференциацию на оболочки и задает среднюю плотность, массу и момент инерции, а также распределение физических параметров в недрах Луны. Совокупность имеющихся данных с помощью методов математического моделирования позволяет получить достаточно жесткие ограничения на внутреннюю структуру Луны (интерпретацию глубинных сейсмических разрезов, химического состава и термодинамических параметров мантийного вещества, а также термических характеристик геологической среды) на основе ряда критериев, к которым относятся условия термодинамического и гидростатического равновесия, субсолидусные условия, отсутствие анизотропных свойств пород и дисперсии упругих волн.

Решение прямых задач при фиксированных *P-T* условиях и валовом составе (*X*) позволяет получить внутренне согласованную информацию по фазово-

му набору минеральной ассоциации (химический состав фаз и их пропорции), ее плотности, упругим модулям и скоростям сейсмических волн. Подход широко применяется в исследованиях литосферной мантии кратонов, где используются методы петрографического и термобарометрического анализа мантийных ксенолитов, содержащихся в кимберлитах (гранатовых, гранат-шпинелевых и шпинелевых перидотитов и пироксенитов), например, (Ащепков, 2006; Artemieva, 2009; Kuskov et al., 2006, 2014b, и ссылки в них). Такой подход, обычно осуществляемый методом перебора, неприменим для Луны из-за отсутствия данных по термальному состоянию (в том числе палеоселенотерм) и ксенолитам.

Альтернативный подход заключается в решении обратных задач. Метод основан на совместном обращении геофизических, гравитационных. сейсмических и геохимических данных. Такие задачи представляют особый интерес для реконструкции состава, внутреннего строения и теплового режима Луны, Земли и других планетарных тел (Cammarano et al., 2003, 2009; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Kronrod, Kuskov, 1997, 2011; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2007, 2022; Khan, Connolly, 2008; Jones et al., 2009; Afonso et al., 2008, 2013; Garcia et al., 2019). В общем случае численное решение обратной задачи заключается в восстановлении некоторого набора модельных параметров — температуры, химического состава и физических свойств оболочек, их толщины, размеров ядра — на основе дешифровки, напрямую не связанных, сейсмических, гравитационных, электромагнитных и термических данных в сочетании с методами математического моделирования и физики минералов (Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Kronrod, Kuskov, 2011; Kuskov et al., 2014a, 2023; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan, Mosegaard, 2002; Khan et al., 2006a, 2006b, 2007, 2014; Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2022). Такие задачи, позволяющие связать набор геохимических и геофизических параметров (химический состав и минералогию лунных пород, температуру, плотность, скорости Р-, S-волн, числа Лява и другие параметры из табл. 2) на фундаментальном уровне, представляют особый интерес для реконструкции внутреннего строения планет и спутников Солнечной системы. Здесь мы сосредоточимся на проблеме состава и строения силикатной порции Луны.

2.1. Постановка проблемы, фактические данные, метод решения

Модель. В общем случае рассматривается вязкоупругая сферически-симметричная модель Луны (рис. 2, табл. 2). В сейсмическом и химико-мине-

ралогическом отношении Луна подразделяется на кору, твердую силикатную мантию (верхнюю, среднюю и нижнюю) мощностью 1100-1200 км, подплавленный переходный слой толщиной 150-200 км (в некотором смысле аналог зоны D" в Земле) и частично расплавленное железоникелевое ядро (с радиусом 300-400 км) с примесью легких элементов. Предполагается, что после формирования Луны плавление материала привело к образованию магматического океана, простирающегося на некоторую глубину, в результате кристаллизации которого произошла стратификация с выделением анортозитовой коры, верхней (и, возможно, средней) мантии и нижней (возможно, первичной) мантии, а также ядра (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Garcia et al., 2011, 2019; Weber et al., 2011). В химическом отношении мантия может быть как однородной, так и стратифицированной по составу; степень дифференциации и состав неизвестны. В работе рассмотрены варианты двухслойной и трехслойной по химическому составу мантии, что требует обоснования химической природы сейсмических разрывов. Более разумное предположение считать, что процесс эволюции LMO сопровождался конвективным перемешиванием, приводящим к смешению составов верхних оболочек, в то время как нижняя примитивная мантия, соответствующая валовому составу силикатной Луны, не подвергалась дифференциации. Существование нижней мантии и ее минералогия важны для понимания ранней дифференциации Луны.

Масс-балансовые соотношения. Несмотря на условность выделения различных резервуаров, в соответствии с (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) примем, что в сейсмическом отношении мантия подразделена на четыре слоя (рис. 2): верхняя мантия (Mantle 1 = M1, от границы кора-мантия до ~240 км), средняя мантия (Mantle 2 = M2, 240–500 км + Mantle 3 = M3, 500–750 км) и нижняя мантия (Mantle 4 = M4), расположенная на глубинах от ~750 км до границы с LVZ, толщина нижней мантии определяется в результате решения обратной задачи. $C_{\rm M1}$, $C_{\rm M2}$, $C_{\rm M3}$, $C_{\rm M4}$ — диапазоны концентраций оксидов в системе Na₂O-TiO₂-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (NaTiCFMAS) в слоях M1/ М2/М3/М4, соответственно. Для двухслойной мантии состав трех самых верхних слоев мантии (если не оговорено) принимается одинаковым: $C_{\rm M1} = C_{\rm M2} = C_{\rm M3}$. Концентрации оксидов в недифференцированной (первичной) нижней мантии $(C_{\rm M4} = {\rm BSM})$ рассчитываются из соотношений баланса масс, причем $C_{M1} = C_{M2} = C_{M3} \neq C_{M4}$ (Kronrod et al., 2022). Концентрации оксидов в нижней мантии (C_{M4}), не затронутой процессами частичного плавления, рассчитываются из масс-балансовых

соотношений. Условия, характеризующие баланс концентраций в системе NaTiCFMAS для модели дифференциации первоначально однородной по составу Луны на кору, верхнюю и среднюю зоны мантии относительно первичной недифференцированной мантии, записываются в виде (Kronrod, Kuskov, 2011; Kronrod et al., 2022):

$$C_{M4} = [(\rho VC)_{cr} + (\rho VC)_{M1} + (\rho VC)_{M2} + (\rho VC)_{M3}]/[(\rho V)_{cr} + (\rho V)_{M1} + (\rho V)_{M2} + (\rho V)_{M3}], (1)$$

(C = MgO, FeO, Al₂O₃).

Здесь р, V, C - плотность, объем, концентрации оксидов (мас. %). Индексы cr, M1, M2 и M3 соответствуют коре, верхней мантии (M1) и двум зонам средней мантии (M2 + M3), а M4 соответствует недифференцированной нижней мантии, химический состав которой рассчитывается из (1). Система NaTiCFMAS нормируется на 100%; CaO ~ 0.8Al₂O₃, а концентрации Na₂O и TiO₂ фиксированы.

В соответствии с постановкой задачи уравнение (1) означает, что химический состав нижней мантии, равный среднему составу равномерно перемешанных вышележащих оболочек (коры, верхней



Рис. 2. Схематическая девятислойная модель Луны, дифференцированной в результате плавления на оболочки: мегареголит, кора, четырехслойная мантия, частично расплавленная переходная зона (зона пониженной вязкости / скорости, LVZ), жидкое внешнее ядро и твердое внутреннее ядро; предполагаемые границы слоев в мантии расположены на глубинах H~34 км (средняя толщина коры), 250, 500, 750 и 1250 км (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Wieczorek et al., 2013; Weber et al., 2011; Кусков и др., 2023). и средней мантии), находится из условий баланса концентраций оксидов в мантийных оболочках и соответствия рассчитываемых физических свойств данным наблюдений (табл. 2). Толщина нижней мантии определяется в ходе расчетов, то есть глубина границы нижняя мантия—LVZ, также является параметром (Kronrod et al., 2022).

Глобальные геофизические ограничения. Орбитальные наблюдения и сейсмические эксперименты позволили получить детальную информацию о строении недр Луны. В качестве основных геофизических условий использованы сейсмические данные по программе Apollo (Nakamura, 1983; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и спутниковые наблюдения миссии GRAIL (Wieczorek et al., 2013; Williams et al., 2014; Williams, Boggs, 2015) по изучению гравитационного поля Луны (времена пробега сейсмических волн, радиус (*R*), масса (M^0), момент инерции (MOI = $I^0 = I/I$ MR^{2}), безразмерное число Лява второго порядка (k_2) и коэффициенты добротности с периодом месяц и год — Q_{m} и Q_{a}). Априорная информация и параметры модёли, включающие состав и свойства коры, мантии и ядра, приведены в табл. 2. Эти параметры представляют собой важнейшие геофизические ограничения при построении моделей внутреннего строения Луны. Момент инерции, который является интегральной величиной распределения плотности, масса, радиус и плотность в недрах тела связаны известными соотношениями:

$$M^{O} = 4\pi \int_{0}^{R} \rho(r)r^{2}dr,$$

$$I^{O} = \frac{8}{3}\pi \int_{0}^{R} \rho(r)r^{4}dr.$$
(2)

Здесь р, R, r — плотность, радиус спутника, текущий радиус. Из (1) можно получить геофизически допустимые распределения плотности в мантии и оценить размеры ядра. Кроме того, геофизические определения предоставили информацию о толщине коры, сейсмической стратификации мантии, размерах и агрегатном состоянии ядра (Bills, Rubincam, 1995; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Weber et al., 2011; Wieczorek et al., 2013; Williams et al., 2001, 2014; Garcia et al., 2011, 2019).

Дешифровка геофизических данных в терминах химического состава (то есть, концентраций основных оксидов) осуществляется с применением алгоритма Монте-Карло для модели, дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородной Луны с образованием

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

магматического океана, впоследствии затвердевшего. Толщина и степень дифференциации LMO обусловливают последующую термическую и магматическую эволюцию лунных недр. Химический состав мантийных оболочек находится из условий баланса масс (1) и соответствия рассчитываемых физических свойств данным наблюдений (табл. 2).

Термодинамический подход. Фундаментальные термодинамические соотношения дают возможность по валовым составам пород определить фазовый состав. химические составы фаз и физические свойства (плотность, модули сжатия и сдвига, скорости упругих волн) стабильных минеральных ассоциаций при Р-Т параметрах планет и спутников (Saxena, Eriksson, 1984; Kuskov, 1997; Khan et al., 2007, 2008; Afonso et al., 2013; Stixrude, Jeanloz, 2015). В предположении термодинамического равновесия расчеты равновесного состава и физических свойств минеральных ассоциаций в систе-Max MgO-SiO₂, FeO-MgO-SiO₂, MgO-Al₂O₂-SiO₂, CaO-FeO-MgÕ-Al,O,-SiO, (CFMAS) и Na,O-TiO,-CaO-FeO-MgO-Al,O,-SiO, (NaTiCFMAS) c учетом фазовых превращений проводились методом минимизации свободной энергии Гиббса и уравнения состояния минералов в квазигармоническом приближении в форме Ми-Грюнайзена-Дебая (Жарков, Калинин, 1968; Бушман, Фортов, 1983; de Capitani, Brown, 1987; Кусков и др., 1982, 1983, 2009, 2023; Паньков и др., 1998; Поляков, Кусков, 1994). Решение прямых и обратных задач осуществлялось на основе собственной базы самосогласованных термодинамических данных с помощью программного комплекса THERMOSEISM (Fabrichnaya, Kuskov, 1994; Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Kuskov et al., 2014b). Согласование термодинамических констант минералов основано на экспериментах по измерению термического расширения и сжимаемости, калориметрии и фазовым равновесиям (Anderson et al., 1991, 1992; Liebermann, Ringwood, 1976; Saxena, Shen, 1992; Saxena, Chatterjee, 1986; Fabrichnaya, Kuskov, 1994). Модель раствора состоит из идеального и избыточного вклада в химический потенциал; параметры взаимодействия твердых растворов рассчитывались из экспериментов по фазовым равновесиям. Параметры уравнений состояния, принципы согласования и комментарии по выбору и рекомендации термодинамических свойств минералов приведены в (Fabrichnava, Kuskov, 1994; Kuskov, 1995, 1997; Fabrichnaya et al., 2004). Сравнение результатов расчета нашего метода с экспериментальными фазовыми равновесиями проводилась в самых разных системах, охватывающих широкий диапазон давления и температуры в мантии Земли, Марса, Луны и галилеевых спутников Юпитера как для решения прямых (расчет

Таблица 2	L. (Эсновные	ограничения	на модель	Луны
-----------	------	----------	-------------	-----------	------

Параметр	Значение	Литература
Средний радиус, <i>R</i> , км	1737.15	(Williams et al., 2014)
Нормированный момент инерции $I_s = (I/MR^2)$	0.393112±0.000012	(Williams et al., 2014)
Масса (10 ²² кг)	$7.34630 {\pm} 0.00088$	(Williams et al., 2014)
Времена пробега сейсмических волн	Таблицы 1–4	(Lognonné et al., 2003)
Скорости сейсмических волн на глубинах 38–1000 км, V _p , V _s	Рис. 8	(Gagnepain-Beyneix et al., 2006)
Число Лява (k ₂)	0.02422 ± 0.00022	(Williams et al., 2014)
Коэффициент добротности с периодом месяц (Q_m)	38 ± 4	(Williams, Boggs, 2015)
Коэффициент добротности с пери- одом год (Q_a)	41 ± 9	(Williams, Boggs, 2015)
Кора, км	$H_{cr} = 34$	
Верхняя мантия, км Mantle-1	$H_u \in [34; 250]$	
Средняя мантия, км Mantle-2 Mantle-3	$H_m \in [250; 500]$ $H_m \in [500; 750]$	(Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Wieczorek et al., 2013)
Нижняя мантия, км Mantle-4	<i>H</i> ₁ ∈ [750; LVZ~1250 км	
Средняя плотность коры, кг/м ³	2590	_
Средняя плотность ядра, кг/м ³	7500	(Kuskov, Belashchenko, 2016)
Средний состав коры, мас. %	$Al_2O_3 = 27.3\%$, CaO = 15.5%, MgO = 6.8%, FeO = 6.3%, SiO ₂ = 44.1%	(Taylor, 1982; Demidova et al., 2007; Taylor, Wieczorek, 2014)
Модели состава, мас. % модели Е модели М FeO	$C_{E}(Al_{2}O_{3}) = 4.05 \pm 0.36\%$ $C_{M}(Al_{2}O_{3}) = 5.91 \pm 0.39\%$ $C_{E,M}(FeO) = 12.25 \pm 1.33\%$	(Kronrod et al., 2022)
Температура	$T_{150 \text{ km}} = 600 \text{ °C},$ $T_{1000 \text{ km}} \in [950; 1350 \text{ °C}]$	(Kuskov et al., 2019a; Kronrod et al., 2022)

фазовых диаграмм и физических характеристик), так и обратных задач (инверсия сейсмических моделей в модели распределения температуры и/или состава (Кусков и др., 1982, 2009, 2023; Kuskov et al., 1989, 2014a, 2014b).

В качестве независимых компонентов системы обычно принимают оксиды, образующие фазы постоянного и переменного состава, в том числе оливин (*Ol*), шпинель (*Sp*) и ильменит (*Ilm*) — бинарные растворы, гранат (*Gar*, пироп-альмандин-гроссуляр), ортопироксен (*Opx*, 5-компонентный раствор) и клинопироксен (*Срх*, 6-компонентный раствор, включающий жадеитовый конечный член). При моделировании состава мантии Луны концентрации оксидов в рамках системы NaTiCFMAS задаются в интервалах (мас. %) (Kronrod et al., 2022):

$$24 \le MgO \le 45\%, 40 \le SiO_2 \le 55\%,$$

$$8 \le \text{FeO} \le 15\%, 0.1 \le \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \le 6\%,$$
 (3)

причем концентрации Al₂O₂ и CaO связаны хондритовой зависимостью $\tilde{CaO} \sim 0.8 \text{Al}_{2}O_{2}$ (Ringwood, Essene, 1970; Elardo et al., 2011), а концентрации других оксидов фиксированы на уровне 0.05 мас. % для Na₂O и 0.2 мас. % для TiO₂ (Warren, 2005; Snyder et al., 1992; Dauphas et al., 2014). Столь широкие диапазоны выбраны таким образом, чтобы охватить весь набор потенциальных лунных составов из анализа петролого-геохимических и геофизических данных. Al₂O₂, Na₂O и TiO₂ важны для стабильности граната, клинопироксена и Тісодержащих ассоциаций. Элементы, присутствующие в малых концентрациях K₂O, Cr₂O₃, NiO, MnO в сумме 0.5–1%, не учитываются из-за малого влияния на упругие и термические свойства фазовых ассоциаций при лунных Р-Т условиях. Рассматривается сухая мантия, поскольку малые содержания H₂O в Луне (Hu et al., 2021) не влияют на сейсмические свойства пород, причем предполагается, что двухвалентное железо является преобладающей формой железа в мантии Луны, поскольку для восстановительных условий лунных недр фугитивность кислорода близка или ниже буфера железо-вюстит (Wieczorek et al., 2006; Rai, van Westrenen, 2014; Charlier et al., 2018). Это благоприятствует присутствию Fe²⁺ по сравнению с Fe³⁺, что является отличительной особенностью лунной мантии по сравнению с мантией Земли. Поскольку мантия Луны состоит в основном из оливина и ортопироксена, то Fe²⁺, входит в структуры этих минералов. На Луне отсутствуют гидротермальные процессы и тектоника плит, что на Земле приводит к окислению мантии за счет субдукции окисленной коры. Отсутствие этого процесса на Луне сохраняет восстановительные условия. Луна существенно обеднена летучими элементами, такими как калий, по сравнению с Землей и солнечным составом. Лунное отношение К/U составляет около 2000, что намного ниже, чем у Земли (K/U ~10000) и хондритов (K/U ~70000-80000) (McDonough, Sun, 1995). Обеднение калием, в том числе калием-40, уменьшает вклад радиогенного тепловыделения по сравнению с Землей. Можно предположить, что меньшее тепловыделение способствует более высокой доле двухвалентного железа по сравнению с трехвалентным железом в мантии Луны. Исследования валентного состояния железа различными инструментальными методами в образцах ударного стекла, доставленных китайским аппаратом Chang'E 5, не обнаруживают присутствие трехвалентного железа в лунных породах (Gu et al., 2023).

Физические свойства. Плотность и скорости упругих волн фазовой ассоциации, состоящей из минералов — твердых растворов, рассчитываются в предположении, что порода представляет

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

равновесную смесь изотропных фаз; в качестве единичной изотропной фазы рассматривается составляющая минерала в виде его конечного члена. Скорости *P*- и *S*-волн равновесной фазовой ассоциации, зависящие от давления, температуры и химического состава $V_{P,S}(P, T, X)$, учитывающие ангармонические эффекты и не зависящие от частоты, определяются по формулам (Кусков, Кронрод, 2009; Жарков, 2003):

$$V_P^2 = \frac{K_S + 4 / 3G}{\rho}, V_S^2 = \frac{G}{\rho},$$
 (4)

1081

где модуль сжатия (K_s) и плотность (р) фазовой ассоциации находятся из уравнения состояния, поскольку данные о скоростях, полученные в сейсмологии, не позволяют найти раздельно распределение плотности, модуля сжатия и модуля сдвига G. По (4) можно найти лишь отношения этих величин. Для модуля сдвига принята линейная зависимость от температуры и давления. Упругие модули находятся по усреднению Фойгта-Реусса-Хилла (Voigt-Reuss-Hill averaging), принятому в теории композитов.

Известно, что оболочки Земли и Луны обладают диссипативными свойствами, которые характеризуются фактором Q — механической добротностью. Соотношения (4) предполагают, что материал ведет себя как идеально упругий. Высокая добротность лунных недр позволяет использовать соотношения (4) без учета поправок на эффекты неупругости, поскольку вклад последних на глубинах лунной мантии невелик (Nakamura, Koyama, 1982; Garcia et al., 2011). Однако при приближении температуры к солидусу породы необходимо вводить поправки, связанные с сейсмическим затуханием в поликристаллических породах мантии, и которые можно оценить через коэффициенты $Q_{s,p}$ (Kuskov et al., 2014а; Кусков, Кронрод, 2009; Жарков, 2003). Соотношения давление — глубина можно выразить приближенной формулой: $P = P_{a} \{1 - [(R-H)/R]^{2}\}$, где $P_{a} \sim 5 \Gamma \Pi a$ — давление в центре Луны, $R \sim 1738 \text{ км}$ радиус, Н — глубина.

Погрешности расчетов. Ошибки расчетов складываются из погрешностей входных данных по термодинамическим свойствам и уравнениям состояния минералов, а также неопределенности в распределении температуры и сейсмических свойств с глубиной, что неизбежно приводит и к ошибкам в определении параметров равновесной фазовой ассоциации и ее физических свойств (Kuskov, 1997; Kuskov et al., 2002; Yamada et al., 2014; Connolly, Khan, 2016). Масса и момент инерции определены с высокой точностью (Williams et al., 2014). Изменение температуры на ± 100 °C не превышает ± 0.02 г/см³ для плот-

ности, ± 0.07 км/с для V_p и ± 0.04 км/с для V_s , что сопоставимо с ошибками в определении сейсмических скоростей (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). В качестве примера приведем пример расчета упругих свойств ортоэнстатита V_p=8.158 км/с, $V_{\mu}/V_{s} = 1.73$ при 5 ГПа / 1500 К, что хорошо согласуется с расчетами из первых принципов, $V_p = 8.16$ KM/c, $V_p/V_s = 1.716$ (Qian et al., 2018). Duffy and Anderson (1989) полагают, что теоретические погрешности меньше экспериментальных. Следует иметь в виду, что в расчетах различных авторов используются разные наблюдательные данные, модели и ограничения, а также разные базы данных и уравнения состояния. Поэтому, несмотря на тщательный анализ всех предположений, прямое сравнение результатов не всегда представляется возможным.

Инверсия. Решение обратной задачи сводится к восстановлению химического состава и физических свойств мантии Луны на основе совместной инверсии селенофизических, сейсмических и петролого-геохимических данных (табл. 2) с помощью байесовского формализма с применением алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей (Markov chain Monte Carlo, MCMC). Метод МСМС, в котором каждый шаг расчета зависит только от предыдущего (цепь Маркова), представляет собой вычислительный метод, используемый для выборки вероятностных распределений и численного интегрирования. и является адекватным инструментом для исследования сложных многопараметрических систем, в том числе для исследования внутреннего строения мантии Земли, Марса и Луны на основе априорно задаваемых геодезических и сейсмических параметров (Mosegaard, Tarantola, 1995; Khan et al., 2007, 2008, 2014; Khan, Connolly, 2008; Afonso et al., 2013).

Здесь, для исследования внутреннего строения Луны методом МСМС в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса в расчет функции правдоподобия (5), которая является мерой соответствия модели совокупности данных, добавлены, помимо геофизического набора данных, геохимические параметры в виде априорных концентраций Al₂O₂ и FeO (табл. 2). В дифференцированных слоях мантии концентрации основных оксидов являются параметрами модели, по ним (на каждой итерации в цепочке) с помощью комплекса THERMOSEISM рассчитываются упругие параметры (модули сжатия и сдвига) и плотность, которые, в свою очередь, участвуют в расчетах времен пробега и в конечном итоге в расчете функции правдоподобия. Как следует из табл. 2, некоторые параметры были зафиксированы. Функции правдоподобия (LHF = L(m)) в данной постановке записывается в виде (Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2022):

$$L(m) \approx \exp \left(-\frac{\left(\frac{d_{obs}^{mass} - d_{cal}^{mass}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{mass}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{MOI} - d_{cal}^{MOI}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{MOI}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{AOI} - d_{cal}^{KOI}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{K2}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{Qa} - d_{cal}^{Qa}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{Qa}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{Qa} - d_{cal}^{Qa}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{Qa}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{Qm} - d_{cal}^{Qm}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{Qm}^{2}} - \frac{2\sigma_{Qa}^{2}}{2\sigma_{Tn}^{2}} - \frac{1}{2\sigma_{Al_{bulk}}^{2}} - \frac{1}{2\sigma_{Al_{bulk}}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{Al_{bulk}} - d_{cal}^{Al_{bulk}}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{Al_{bulk}}^{2}} - \frac{1}{2\sigma_{Fe_{bulk}}^{2}} - \frac{\left(\frac{d_{obs}^{Al_{bulk}} - d_{cal}^{Al_{bulk}}(m) \right)^{2}}{2\sigma_{Fe_{bulk}}^{2}} - \frac{1}{2\sigma_{Fe_{bulk}}^{2}} - \frac{$$

где d_{obs} , $d_{cal}(m)$, σ , τ_n обозначают наблюденные данные, данные, рассчитанные по модели *m*, погрешность наблюденных данных и *n*-е время пробега сейсмических волн, соответственно. Валовые концентрации Al₂O₃ и FeO обозначены как (Al_{bulk}) и (Fe_{bulk}). Латеральные изменения состава мантии не моделируются, поскольку не учитываются потенциально возможные латеральные вариации сейсмических скоростей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Steinberger et al., 2015).

Функция правдоподобия показывает меру отклонения теоретических значений от наблюденных с учетом того, что ошибка между расчетными и экспериментально определенными величинами не превышает заданной погрешности. Решение задачи основано на использовании теории вероятности (байесовская статистика), которая определяет вероятность наступления события в условиях, когда из наблюдений известна лишь некоторая частичная информация о событиях (априорная вероятность). За многие итерации цепочка сходится к целевому распределению, а полученная вероятность события (апостериорная вероятность) пересчитывается более точно с учетом как ранее известной информации, так и полученных моделей. В итоге получается некоторая скорректированная модель, обладающая большей достоверностью, причем результат может сильно отличаться от интуитивно ожидаемого.

3. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНОЙ ПОРЦИИ ЛУНЫ ПО ДАННЫМ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ

Внутреннее строение Луны определяется условиями ее формирования в ранней Солнечной системе, термическим режимом, составом ее оболочек и магматической историей. Ранняя эволюция Луны была обусловлена тремя основными эпизодами, которые, вероятно, перекрывались во времени: кристаллизация магматического океана, последующая гравитационная перестройка и сегрегация ядра. Задолго до наступления космической эры А. Вегенер (Вегенер, 1923) — один из основателей тектоники плит — в своей мало известной работе писал: «Луна образовалась благодаря падению друг на друга большого количества отдельных твердых тел...; вызванная падением теплота не могла переизлучаться в пространство и температура Луны поднялась выше точки плавления пород». А. Вегенером 100 лет назад в качественном виде был сделан вывод об активной дифференциации Луны. Сейчас известно, что это событие произошло вскоре после образования Луны около 4.5 млрд лет назад (Виноградов, 1975; Очерки сравнительной планетологии, 1981; Барсуков, 1985; Shearer et al., 2006).

Особую роль в геохимии и геофизике Луны занимает проблема ее внутреннего строения. Основные ограничения на структуру недр получены из данных по гравитационному полю, электромагнитному зондированию и сети лунных сейсмометров и уголковых отражателей (Williams et al., 2001, 2014; Barnes et al., 2012; Haviland et al., 2022). Обычно при построении модели внутреннего строения планетного тела опираются на гравитационные, топографические, геофизические, космохимические и геохимические данные. Для Луны дополнительно существует информация о составе поверхностных пород. Разногласия между различными моделями и их несогласованность во многом могут быть связаны с методологией обработки массива сейсмических данных, неопределенностью в выборе времен пробега, интерпретацией сейсмических разрывов или их отсутствием (Nakamura, 1983; Khan et al., 2007; Lognonné, Johnson, 2007), а также отсутствием мантийных образцов.

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

Противоречия между геохимическими и геофизическими моделями связаны с оценкой распространенности основных оксидов (рис. 1) - закисного железа, кремнезема и тугоплавких элементов (Al, Са), в том числе содержания оксида алюминия, которое коррелирует с распространенностью радиоактивных элементов, что становится критически важным для моделей термической эволюции, внутреннего строения и формирования Луны (Кусков и др., 2023). Основным источником информации о составе и физическом состоянии глубоких недр Луны, способным разрешить по крайней мере часть этих противоречий, являются сейсмические эксперименты экспедиций Apollo. Однако следует обратить внимание, что мантийные концентрации FeO и Al₂O₂, выведенные из геохимических и сейсмических данных Apollo, имеют широкий разброс 8-14% FeO и 3.6-7.7% Al₂O₂ (табл. 1). Лунная сейсмология началась с исторической посадки космического аппарата Apollo-11 в районе Моря Спокойствия в июле 1969 г. и продолжалась вплоть до посадки Apollo-17 в декабре 1972 года. Хотя все сейсмические станции располагались на ближней стороне Луны, существующие модели внутреннего строения распространяются на Луну в целом. Луна сейсмически менее активна, чем Земля, из-за отсутствия океанов и тектоники плит.

3.1. Сейсмические модели

Значительные усилия были затрачены на построение сейсмических моделей строения Луны, в том числе на интерпретацию сейсмических границ и зависимости скоростей от глубины с точки зрения минерального состава и термического состояния. Отличные обзоры на эту тему опубликованы в (Hood, 1986; Lognonné, 2005; Lognonné, Johnson, 2007; Wieczorek et al., 2006; Garcia et al., 2019), поэтому мы сосредоточимся здесь только на основных результатах и некоторых нерешенных проблемах этих исследований.

Характерные особенности структуры лунных недр. Сейсмические данные — своего рода "розеттский камень" информации о внутреннем строении Луны. Сейсмические станции, установленные астронавтами космических аппаратов Apollo -12, 14, 15, 16, каждая из которых состояла из четырех сейсмометров, с 1969 по 1977 год зарегистрировали естественные (удары метеоритов, мелкофокусные (до 200 км) и глубокофокусные (800-1100 км) лунотрясения) и искусственные (падения частей космических аппаратов) события; наиболее частыми были глубокофокусные лунотрясения (~7400), распределенные в диапазоне глубин 700-1200 км (Basaltic Volcanism Study Project, 1981; Nakamura et al., 1974; Nakamura, 1983; Lognonné et al., 2003; Lognonné, Johnson, 2007). Сейсмические данные,

а также низкая электропроводность, характерная для диэлектриков, и высокая добротность лунных недр (особенно в верхней мантии) (Nakamura, Koyama, 1982; Garcia et al., 2019), существование масконов и глубокофокусных лунотрясений допускают субсолидусное распределение температуры в мантии. По крайней мере до глубин 1100— 1200 км недра Луны остаются твердыми. Лунная сеть зафиксировала более 13000 сейсмических событий, очаги глубинных лунотрясений образуют кластеры, расположенные в пределах видимого полушария Луны. Оценка и обсуждение этих данных продолжается до настоящего времени (Garcia et al., 2019; Yang, Wang, 2023; Tao et al., 2023).

Математическая обработка 8-летнего эксперимента, проводившегося в районе Океана Бурь, позволила впервые выявить характерные особенности строения Луны и предположить зональную структуру лунных недр (Toksoz, 1974; Nakamura, 1983), в том числе выделить сейсмический раздел на глубинах около 400 км (Goins et al., 1981). В работе (Nakamura, 1983) построена модель сферически симметричной Луны, которая подразделяется на кору толщиной 58 км, верхнюю мантию (58-270 км), среднюю (270-500 км) и нижнюю мантию (500-1000 км) с выделением низкоскоростной зоны в средней мантии, резкими границами и скачком физических свойств на глубинах 270 и 500 км. Однако подчеркивается, что границы на этих глубинах введены скорее для вычислительного удобства, а их реальное положение и резкость остаются под вопросом, что нашло отражение в альтернативной модели (Goins et al., 1981). Структурные различия связаны с ошибками в локации и временах пробега сейсмических волн, что приводит к различиям в скоростях и топологии сейсмических профилей. В последующих работах датских (Khan et al., 2000, 2007) и французских (Chenet et al., 2006; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) геофизиков проведена большая работа по обработке сейсмических данных, что с учетом появления новых гравитационных и петрологических ограничений позволило внести существенные коррективы в модели строения Луны.

Модели французской группы сейсмологов. Впоследствии, на основе более совершенных методов математической обработки с использованием полностью рандомизированной процедуры выбора записей лунотрясений и интерпретации сейсмических событий предложены новые модели вероятностного распределения скоростей *P*-, *S*-волн, в большинстве которых сохраняется зональная структура мантии Луны (Lognonné, 2005; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Lognonné, Johnson, 2007). В верхней мантии на глубинах до 300 км скорости *P*- и *S*- волн (око-

ло 7.75 км/с и 4.5 км/с. соответственно) модели Lognonné et al. (2003) близки к значениям модели Nakamura (1983), но заметно отличаются от них в диапазоне глубин 300-500 км. На больших глубинах скорости *P*- и *S*- волн становятся модельно-зависимыми и могут изменяться как монотонно, так и испытывать разрывы. В работе (Lognonné et al. 2003) представлена новая сейсмическая модель Луны (рис. 3), основанная на временах пробега *P*- и *S*- волн от ~60 глубокофокусных и мелкофокусных лунотрясений, которая позволила оценить среднюю толщину коры (40 км) и валовой состав (53.5% SiO₂, 6.4% Al₂O₂, 13.3% FeO) Луны с пироксенитовой мантией; для модельной интерпретации состава верхней и средней мантии были использованы результаты работ (Kuskov, 1995; Kuskov, Kronrod, 1998).

Представленная в работе Gagnepain-Bevneix et al. (2006) модель немного отличается от модели Lognonné et al. (2003) более тщательным исследованием пространства параметров и оценкой неопределенности. Важным выводом этой работы стало подтверждение более тонкой коры (около 30 км), что соответствовало результатам (Khan, Mosegaard, 2002; Lognonné et al., 2003; Chenet et al., 2006), но отличалось от более ранних оценок средней толщины коры (~60 км) по данным Apollo-12, 14, 16 (Nakamura, 1983). Авторы (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) отмечают, что они использовали одинаковую чувствительность для минералогических составов и вычисляли сдвиг скоростей относительно референц-селенотерм по (Kuskov, 1995; Kuskov, Fabrichanaya, 1994). В верхней мантии на глубинах до 500 км скорости *P*- и *S*- волн модели Gagnepain-Beyneix et al. (2006) соответствуют более ранним определениям (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983; Lognonné et al., 2003; Kuskov et al., 2002), в то время как на глубинах ниже 750 км возникают заметные различия (рис. 3). Авторы (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) находят, что выведенные ими скорости в верхней мантии лучше всего согласуются с минералогией пироксенитовой мантии, предложенной в (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998), и совместимы с источником области морских базальтов (Ringwood, Essene, 1970) на глубинах до 500 км. Скоростная модель, разработанная посредством объединения записей сейсмических событий и физики минералов (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), указывает на наличие контрастной границы на глубине около 750 км.

Скоростные модели французской группы (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), разработанные посредством объединения записей сейсмических событий и физики минералов, указывают на зональное строение мантии с разрывами на глубинах около 250 и 500 км, а также наличие



Рис. 3. Модели французской группы сейсмологов. Профили скоростей распространения продольных V_p (а) и поперечных V_s (б) волн в мантии Луны. Обозначения: L05 = Lognonné, 2005; GB06 = Gagnepain-Beyneix et al., 2006; G11 (VPREMOON) = Garcia et al., 2011. Профили датской группы Kh00 = Khan et al. (2000) приведены для сравнения. Все сейсмические модели имеют погрешности, которые приведены по Gagnepain-Beyneix et al. (2006) для V_p и V_s , соответственно: 38–238 км — 7.65±0.06 и 4.44±0.04 км/с, 238–488 км — 7.79±0.12 и 4.37±0.07 км/с, 488– 738 км — 7.62±0.22 и 4.40±0.11 км/с, 738–1000 км — 8.15±0.23 и 4.50±0.10 км/с.

контрастной границы на глубине около 750 км, которую можно интерпретировать как химический раздел между дифференцированной верхней и примитивной нижней мантией. Примечательная особенность скоростных разрезов — ступенчатый характер зависимостей скорость P-, S-волн — глубина ($V_{P,S}$ — H) с постоянными средними скоростями в отдельных слоях ($dV_{P,S}/dH = 0$), разделенных границами с положительным или отрицательным скачком скорости. Следует указать на определенную несогласованность моделей французской группы. Так, например, в обеих моделях ниже 750 км V_p возрастает (рис. 3а), в то время как V_s (рис. 3б) возрастает по (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), но уменьшается по (Lognonné, 2005).

Модель VPREMOON. Основные черты топологии сейсмических профилей, свидетельствующие о зональном строении мантии, в том или ином виде присутствуют почти во всех современных моделях. Исключение составляет опубликованная группой французских ученых (Garcia et al., 2011) предварительная референц-модель Луны (Very Preliminary REference Moon model, VPREMOON), подробно рассмотренная в работе (Кусков и др., 2016). В этой модели, в отличие от всех других сейсмически зональных моделей мантии, скоростные разрезы интерпретируются монотонным профилем (рис. 3а,б). Модель VPREMOON удовлетворяет

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

геодезическим (масса, полярный момент инерции, число Лява) и сейсмическим (времена пробега объемных волн по записям сети Apollo) данным и включает некоторые физические ограничения, такие как упрощенные линейные соотношения для V_p/V_s и между скоростью и плотностью (уравнение Берча), а также уравнение Адамса-Вильямсона в предположении адиабатического сжатия гомогенного материала без фазовых переходов. Референц-модель VPREMOON была протестирована по отношению к термическому режиму и химическому составу и подвергнута критике (Kuskov et al., 2014а; Кусков и др., 2016), как недостаточно физически обоснованная. Впоследствии модель VPREMOON была пересмотрена (Garcia et al., 2019).

Модели датской группы сейсмологов. Большие вопросы вызвала модель датских геофизиков (Khan et al., 2000), в которой на основе байесовской вероятностной модели методом Монте-Карло по записям сети станций Apollo получены распределения скоростей *P-, S*-волн с разрывом на глубине около 560 км, и, которые заметно отличаются от более ранних моделей (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983). Этот подход наиболее точно описывает разрешающую способность данных, а также ошибки в расчетных параметрах, но диапазон допустимых скоростей на любой глубине довольно

велик и, следовательно, не позволяет получить количественные ограничения на минералогию недр Луны. В этом смысле модели Nakamura (1982), Goins et al. (1981) и французской группы были более полезны (см. также Khan et al., 2006а, 2006b). Авторы (Khan et al., 2000) нашли, что толщина коры составляет 40-50 км — промежуточная величина между определениями (Lognonné et al., 2003; Nakamura, 1983), но получили завышенные значения скоростей Р-волн и заниженные значения скоростей S-волн в верхней мантии (рис. 3) и резко завышенные скорости Р-, S-волн в нижней мантии; на глубинах >560 км (Р ~3 ГПа) скорости волн ($V_p = 9.0 \pm 1.9$, $V_s = 5.5 \pm 0.9$ км/с) подобны тем, которые, согласно референц-моделям PREM (Dziewonski, Anderson, 1981) и IASP91 (Kennet, Engdahl, 1991), реализуются лишь в нижней мантии Земли ($P > 20 \ \Gamma \Pi a$) с плотностью, значительно превышающей плотность лунных недр. Структура мантии, предложенная Khan et al. (2000), сильно отличалась от предыдущих и последующих определений — скорость Р-волн непрерывно возрастает и достигает скорости 11 км/с в глубокой мантии с очень большой погрешностью. Такая трактовка скоростного строения лунных недр (Khan et al., 2000) была подвергнута серьезной критике (Kuskov et al., 2002), как не находящая петрологического объяснения, что привело впоследствии к заметному уточнению модели.

В последующих публикациях (Кhan, Mosegaard, 2002; Кhan et al., 2006а, 2006b, 2007) с применением алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей и с учетом ограничений на массу и момент инерции Луны внесены весьма заметные коррективы в интервалы распределения скоростей по глубине (рис. 4); приблизительная оценка приводит к значениям $V_p \sim 7.75-8$ км/с и $V_s \sim 4.35-4.6$ км/с, близким к моделям французских сейсмологов (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Модельные профили скоростей *P*-, *S*-волн имеют монотонный характер с некоторым уменьшением скоростей *S*-волн в нижней мантии. Однако зональная структура мантии при этом остается неопределенной.

Модели международной группы сейсмологов. Обновленные модели были недавно предложены командой исследователей в работе (Garcia et al., 2019), в которой рассмотрены три независимых метода параметризации и инверсии для определения внутренней структуры Луны на основе геодезических наблюдений и набора данных по временам пробега *P-, S*-волн по программе Apollo (Nunn et al., 2020). В результате представлены три модели G19_M1, G19_M2 и G19_M3 (Garcia et al., 2019), которые представлены на рис. 5 в сравнении с более ранними данными. Можно видеть, что модель G19_M2 ниже 200 км практически совпадает с моделью VPREMOON. Авторы (Garcia et al., 2019) отмечают, что есть некоторые указания на наличие в верхней мантии зоны пониженных скоростей (диапазон глубин 100-250 км), совместимой с температурным градиентом около 1.7 град/км, что может быть связано с присутствием термически аномальной области, известной как Procellarum Kreep Terrane (РКТ), содержащей большое количество тепловыделяющих элементов. Это общепринятое объяснение подвергается сомнению (Zhang et al., 2023). Модель (Weber et al., 2011) основана на повторном анализе лунных сейсмограмм Apollo с акцентом на глубинные оболочки Луны и идентификацию ядра. Заметные отличия скоростей звука моделей Garcia et al. (2019) и Weber et al. (2011) проявляются на глубинах 500-1200 км.

Сопоставление моделей внутреннего строения Луны (рис. 3-5) показывает заметный разброс скоростей Р-, Ѕ волн, что связано с различиями в обработке и наборе данных Apollo, используемых в инверсии. Лишь скоростная структура верхней мантии (*H* ~ 50-500 км, *P* ~ 0.3-2.5 ГПа) относительно непротиворечива. Напротив, структура средней и нижней мантии далеко не однозначна. В работах одной и той же группы французских сейсмологов (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) существуют взаимные противоречия в отношении сейсмической структуры мантии, особенно на глубинах 500-1000 км. В (Lognonné, 2005) получены анти-коррелированные значения скоростей P-, S волн в нижней мантии: средние значения V_p возрастают, а средние значения V_s уменьшаются на глубинах 750-1000 км, в то время как в (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) наблюдается возрастание V_p и V_s . То же самое относится и к про-филям скоростей *P*-, *S* волн (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) на глубинах 240-750 км. Такое анти-коррелированное поведение скоростей крайне трудно (а скорее невозможно) объяснить с петрологических позиций. В работах датских сейсмологов (Khan et al., 2007) реконструкция скоростной структуры мантии приводит к однородному составу верхней и нижней мантии и монотонному характеру поведения V_p и V_s без сейсмических границ и скоростных скачков. Эта модель заметно отличается по сейсмическим свойствам и топологии профилей от ранней интерпретации (Khan et al., 2000).

По данным ранних анализов методами сейсмологии и электромагнитного зондирования предполагается наличие низкоскоростных зон и резких границ в мантии на глубинах 400–500 км (Дайел и др., 1975; Khan et al., 2014; Goins et al., 1981; Nakamura, 1983). В принципе, уменьшение скоростей может быть обусловлено как темпера-



Рис. 4. Модели датской группы сейсмологов, модифицировано по (Khan et al., 2007). Профиль скоростей распространения продольных волн (V_p) получен совместным обращением сейсмических и гравитационных данных Левая панель — априорная вероятность; правая панель — апостериорная вероятность.



Рис. 5. Модели международной группы сейсмологов (Garcia et al., 2019) для V_p (а) и V_s (б): G19_M1 (пунктирная синяя линия), G19_M2 (штрих-пунктирная зеленая линия), G19_M3 (штрих-пунктир-пунктирная оранжевая линия). Штрих-пунктирная черная линия — модель W11 (Weber et al., 2011). Остальные обозначения на рис. 3.

турным эффектом, так и изменением химического и минерального состава. Более поздние инверсии попеременно поддерживают (Khan et al., 2000; Khan, Mosegaard, 2002) или ставят под сомнение (Hood Jones, 1987; Longonné et al., 2003; Khan et al., 2007) существование границ. Последующие математические обработки данных Apollo предполагают наличие резких границ как на глубине 500 км, так и 750 км (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) или, напротив, их отсутствие, как в модели VPREMOON (Garcia et al., 2011), впоследствии пересмотренной (Garcia et al., 2019).

Если имеющиеся данные сейсмической сети Apollo не исключают глобальные интерпретации и 500- и/или 750-км граница (Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) не является артефактом, то она представляет собой подошву плавления и дифференциации LMO с вероятным изменением химического состава между верхней и нижней мантией. Сводная информация о траекториях сейсмических лучей источник-приемник для двух различных сейсмических моделей Луны приведена в (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Несмотря на неточности в обработке данных Apollo, в том числе в оценках времен пробега, положении и резкости сейсмических границ, введенных для вычислительного удобства, сейсмические модели разных авторов показывают, что скоростная структура верхней мантии определена достаточно надежно (рис. 3): на глубинах до 300 км значения скоростей P-, S- волн составляют $V_p \sim 7.70$ км/с и $V_s \sim 4.50$ км/с, оценки скоростей на глубинах 300-500 км (в том числе наличие зоны низких скоростей) противоречивы, в диапазоне глубин 500-1000 км между моделями наблюдается значительная разница, а сейсмические скорости ниже ~1000 км определены недостаточно надежно (Lognonné, Johnson, 2007). В связи с этим, возникает ключевой для геофизики Луны вопрос. Какие модели химического состава и термические условия будут достаточно хорошо соответствовать столь разным сейсмическим моделям и, наоборот, какие сейсмические модели будут наиболее адекватно отражать минералогию мантии? В следующем разделе мы покажем, что обращение сейсмических данных в петрологические модели и температурные профили являются тем инструментом, который позволит частично ответить на эти вопросы.

3.2. Внутреннее строение коры и мантии

В коллекции лунных образцов отсутствует материал, характеризующий вещество первичной мантии. Методами дистанционного зондирования ни один образец лунной мантии пока не был однозначно идентифицирован. Нет первозданных образцов, кристаллизовавшихся непосредственно из LMO, и, доставленных магматическими расплавами на поверхность, и нет ксенолитов, выброшенных с расплавом из крупных ударных бассейнов. Образцы, доставленные космическими аппаратами Apollo, Луна и Chang'E, не отражают валовый состав Луны. Наше понимание вещественного состава мантии основано главным образом на петрологических анализах материалов лунной коры, лабораторных экспериментах при высоких давлениях и геофизических наблюдениях. По составу глубинных пород, вынесенных на поверхность в виде ксенолитов, можно, хотя и с оговорками, судить о примитивном веществе мантии Земли. Но для спутника Земли такие данные отсутствуют. Информация о составе и структуре лунной мантии может быть получена только из косвенных источников, таких как анализ базальтов и вулканических стекол, которые в сочетании с методами экспериментальной петрологии и сейсмологии позволяют сделать некоторые выводы о глубинах происхождения и составе мантийных источников. Эти исследования дают ценную информацию, но ряд фундаментальных вопросов, касающихся формирования, эволюции, химического и минерального состава мантии в результате затвердевания лунного магматического океана остается нерешенным (например, Gaffney et al., 2023).

Кора. Информация о коровом веществе Луны основана на результатах исследования лунных образцов, доставленных экспедициями Apollo, автоматическими межпланетными станциями Луна и Chang'E, метеоритов лунного происхождения, характеризующих состояние коры до глубины менее 1 км, и данных дистанционного зондирования. Физико-механические свойства лунного грунта рассмотрены в (Слюта, 2014). Строение и состав коры зависит от геологической истории и может быть чрезвычайно изменчивым как по вертикали, так и по горизонтали. Богатая плагиоклазом кора Луны имеет толщину в среднем около 40 км и считается вертикально зональной от анортозитовых составов наверху до норитовых или троктолитовых составов в основании (Wieczorek et al., 2006). Доставленные материалы лунных пород, содержащие образцы анортозитов, морских базальтов и KREEP-пород, не могут рассматриваться ни как среднее вещество коры, ни как первичное лунное вещество. По геологическим данным предполагается, что лунная кора сложена в основном материковыми породами, а доля морских базальтов невелика. В работе (Jolliff et al., 2000) содержится анализ информации, полученной спектральной аппаратурой зондов Clementine и Lunar Prospector, выделяется существование различных в геохимическом и петрологическом отношении провинций и отмечается, что понимание состава нижней коры

остается критическим для моделей петрогенеза лунных пород. Это связано с тем, что ряд исследователей полагает, что только верхняя анортозитовая кора образовалась в результате кристаллизации магматического океана, тогда как нижняя кора могла формироваться позже за счет магматических процессов. Петрологические исследования показывают, что лунная кора изменчива как по латерали, так и по вертикали. Последние остатки магматической жидкости после кристаллизации были обогащены несовместимыми элементами, такими как калий, редкоземельные элементы и фосфор (называемые KREEP), а также минералами, богатыми FeO и TiO₂ (Shearer et al., 2006; Jolliff et al., 2000; Taylor, Wieczorek, 2014).

По данным сейсмических (Apollo-12, 14, 16) и гравиметрических исследований средняя толщина коры составляла ~60 км (Nakamura, 1983; Hood, Jones, 1987; Neumann et al., 1996). В последующих сейсмических работах с учетом топографических и гравитационных данных сделана переоценка средней мощности коры в сторону понижения до 30-45 км (Lognonné, Johnson, 2007), причем наиболее вероятная оценка составила 30-40 км, а средняя плотность 2900 кг/м³ (Chenet et al., 2006). В обзоре (Wieczorek et al., 2006) приведена сводка результатов по оценке мощности коры; предпочтительная толщина коры 49±16 км. В связи с усовершенствованием методов анализа сейсмической информации Apollo и появлением новых данных GRAIL по гравитационному полю и топографии Луны появились более надежные оценки мощности и плотности коры (Khan et al., 2000; Lognonné et al., 2003; Wieczorek et al., 2013), согласно которым средняя толщина анортозитовой коры может варьироваться в пределах 34-43 км. Граница кора — верхняя мантия отбивается как отраженными волнами от метеоритных ударов, так и волнами от глубокофокусных лунотрясений, меняющими свой тип на этой границе.

Уменьшение толщины коры в 1.5-2 раза подразумевает и одновременное уменьшение валового содержания Al₂O₂, что дает дополнительную аргументацию сторонникам одинаковой распространенности тугоплавких оксидов в Луне и Земле (Longhi, 2006; Dauphas et al., 2014). Содержание оксида алюминия составляет 28-32% для верхней коры, 25-29% для нижней и 18-25% для самого нижнего слоя мафической коры (Lucey et al., 1995; Taylor, Wieczorek, 2014), что близко к оценке 27% Al₂O₂ для всей коры (табл. 2). По результатам определения Al₂O₂ в лунных метеоритах (по метеоритной систематике, относящихся к ахондритам) материковая кора богаче оксидом алюминия (28-29%) и беднее несовместимыми элементами, чем считалось ранее, что подтверждает модель LMO

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

и обогащение Луны труднолетучими элементами (Demidova et al., 2007). По данным миссии GRAIL кора состоит из слоя мегареголита толщиной около 1 км и собственно коры с плотностью 2550 кг/м³ (что значительно ниже, чем ранее предполагалось 2800–2900 кг/м³) пористостью 12% и толщиной 34–43 км (Wieczorek et al., 2013; Andrews-Hanna et al., 2023), что близко к оценке 34 ± 5 км для области Procellarum KREEP Terrane (PKT) (Chenet et al., 2006). В мегареголите и коре средние величины сейсмических скоростей приняты по (Weber et al., 2011).

Модели магматического океана (LMO). Если формирование Луны происходило по механизму гигантского столкновения крупного тела с прото-землей (Asphaug, 2014; Canup et al., 2023), то на заключительной стадии аккреции внешний слой Луны был расплавлен из-за выделения большого количества тепла, что привело к уникальным геохимическим особенностям, таким как сухая природа Луны и обеднение летучими элементами, и послужило основой модели лунного магматического океана (LMO). Под последним обычно понимается внешняя оболочка толщиной не менее нескольких сотен километров, прошедшая через стадию частичного плавления с образованием плотного ядра и химически стратифицированной мантии, состоящей из железомагнезиальных силикатных и ильменитсодержащих кумулатов, и выделением полевошпатовой коры низкой плотности; комплементарность спектров редкоземельных элементов в морских и материковых породах считается надежным подтверждением модели магматического океана (Lucey et al., 1995; Longhi, 2006; Demidova et al., 2007; Xiao, Head, 2020; Gaffney et al., 2023). Понятие LMO относится ко всей или большей части ранней Луны, из которой по механизму фракционной кристаллизации выплавлялись анортозитовая кора, дифференцированная верхняя (или вся) мантия Луны и небольшое металлическое ядро. Парадигма LMO, вероятно, одно из наиболее значимых открытий по программе Apollo (Shearer et al., 2006; Gaffney et al., 2023), необходимых для понимания формирования и эволюции планет и спутников Солнечной системы.

На основе уран-свинцовой датировки лунных цирконов предполагается, что дифференциация LMO произошла 4.4—4.5 миллиарда лет назад, что указывает на образование Луны в течение первых ~60 миллионов лет после рождения Солнечной системы (Barboni et al., 2017; Maurice et al., 2020). Модели LMO зависят от сложного набора начальных условий, валового состава, глубины плавления, содержания летучих и режима кристаллизации. Вопрос о степени плавления и дифференциации остается одним из ключевых в отношении термальной и магматической эволюции Луны. Модели магматического океана получили достаточно широкое распространение не только для Луны, Ио и Меркурия, но и для тел меньшего (астероидного) размера, таких как Веста, родительских тел базальтовых ахондритов (Mittlefehldt, 1979; Righter, Drake, 1997; Moriarty et al., 2021a), степень частичного плавления которых могла колебаться в широких пределах и приводить (в зависимости от глубины проплавления родительских тел) к формированию разных классов ахондритовых метеоритов — эвкритов и ангритов.

Модели дифференциации Луны при кристаллизации магматического океана основаны на результатах геохимического анализа широкого спектра лунных образцов, петрологических экспериментов и физико-химических моделей процессов кристаллизации, а также данных дистанционного зондирования (Shearer et al., 2006; Gaffney et al., 2023). Эти модели можно подразделить на две группы химического строения Луны: изохимический и композиционно стратифицированный состав мантии. Физико-химические модели эволюции LMO по мере охлаждения и затвердевания, оставаясь серьезной проблемой, получены в основном из термодинамики фазовых соотношений и экспериментов по кристаллизации силикатных расплавов, предполагающих фракционную или равновесную кристаллизацию, или их некоторую комбинацию (Longhi, 2006; Snyder et al., 1992; Elkins-Tanton et al., 2011; Charlier et al., 2018; Prissel, Gross, 2020). Первое исследование дифференциации LMO, проведенное экспериментально при лунных Р-Т условиях на основе композиционных моделей TWM и LPUM, показало, что оливин — первый минерал, образующийся в магмах этих составов; гранат в обоих составах образуется при более высоких давлениях (Elardo et al., 2011).

Физико-химические модели эволюции магматического океана дают ценную информацию об общей последовательности кристаллизации и дифференциации LMO. Основное внимание уделяется моделированию минералогии кумулатов при кристаллизации LMO. Например, авторы работ (Elardo et al., 2011; Charlier et al., 2018; Elkins-Tanton et al., 2011), представляют модель кристаллизации LMO, основанную на эмпирических выражениях для фазовых равновесий, анализируют влияние давления на относительную стабильность оливина и ортопироксена в LMO разной мощности, но не вдаются в подробности кристаллохимии кумулатов, не рассматривают вхождение Са и Al в ферро-магнезиальные силикаты и не оценивают количество, доступное для кристаллизации плагиоклаза, что может изменить температуру ликвидуса и поля стабильности, потенциально влияя на глубину и последовательность кристаллизации и толщину анортозитовой коры. Это может стать областью будущего совершенствования моделей кристаллизации LMO. Сравнительный анализ результатов экспериментов при высоких давлениях с результатами численного моделирования содержится в обзоре Gaffney et al. (2023).

Оценки толщины LMO, основанные на петрологических экспериментах, физико-химических моделях и геофизической информации, охватывают интервал глубин от верхних ~500 км до частичного (600-1000 км) или полного плавления спутника (Solomon, 1986; Binder, 1986; Kirk, Stevenson, 1989; Snyder et al., 1992; Neal, Taylor, 1992; Shearer et al., 2006; Elkins-Tanton et al., 2011; Longhi, 2006; Elardo et al., 2011; Charlier et al., 2018; Sakai et al., 2014; Schwinger, Breuer, 2022; Jing et al., 2022), но окончательный консенсус до сих пор не достигнут. Это один из основных нерешенных вопросов магматической эволюции Луны, ибо от ответа на него зависит состав мантии и существование нижней примитивной мантии.

Независимо от начальной глубины, кристаллизация LMO в течение сотен миллионов лет привела к дифференциации силикатной порции Луны с образованием легкой анортозитовой коры, под которой находился тонкий и более плотный слой ильменит-содержащих кумулатов, обогащенных железом и титаном, перекрывающих оливин-пироксеновую мантию (Ringwood, Kesson, 1976; Hess, Parmentier, 1995; Zhang et al., 2013; Shearer et al., 2006; Jolliff, 2021). Предполагается, что в определенных условиях в этих слоях возникает гравитационная неустойчивость, ускоряющая мантийную циркуляцию и приводящая к конвективному обще-мантийному овертону, с выносом менее плотных магнезиальных кумулатов в верхние горизонты и погружение более плотных Fe-Ti- материалов. обогащенных тепловыделяющими радиоактивными элементами, в более глубокие горизонты мантии (Snyder et al., 1992; Hess, Parmentier, 1995; Yu et al., 2019). Этот процесс известен как кумулятивный переворот мантии — гипотеза гравитационной реструктуризации и переворота мантии, в результате которой происходит перемещение легкого вещества к поверхности, а тяжелого к центру Луны с одновременным выделением железо-сульфидной компоненты, несмешивающейся с магматическим расплавом, в ядро.

Степень фракционирования LMO, зависящая от ряда параметров, остается неясной. В результате овертона мантия могла быть в разной степени перемешана с подразделением на ряд химически слоистых зон с сейсмическими (химическими) границами, которые прослеживаются в ряде геофизических моделей (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Если конвекция была развитой, то степень перемешивания мантии была достаточной, чтобы гомогенизировать мантийную стратиграфию. В этом случае мантия подразделяется на два слоя: верхняя дифференцированная мантия и нижняя недифференцированная мантия с потенциальным разрывом на глубине около 750 км. Детали этого процесса находятся в стадии обсуждения (Boukaré et al., 2018; Moriarty et al., 2021a; Elkins-Tanton et al., 2011; Maurice et al., 2020; Schwinger, Breuer, 2022; Gaffney et al., 2023).

Сейсмические границы. Принципиальный вопрос: существуют ли глобальные разрывы в мантии и как они соотносятся с лунным океаном магмы? В ранних исследованиях проводилось сравнение прогнозируемых скачков скоростей в модели Nakamura (1983) на глубине 500 км с фазовыми переходами и изменением химического состав (Hood, Jones 1987; Mueller et al., 1988; Kuskov, 1997). Граница с изменением состава представляла особый интерес, поскольку она могла отражать начальную композиционную зональность Луны, подошву раннего океана магмы или полученную в результате последовательность кристаллизации, а также максимальную глубину плавления области морских базальтов (Wieczorek et al., 2006: Andrews-Hanna et al., 2023; Gaffney et al., 2023).

Обработка экспериментов Apollo (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) допускает структурные границы на глубинах ~250, 500 и 750 км (рис. 3). Шпинель-гранатовый переход в интервале глубин 200-300 км, не в состоянии объяснить природу границы на глубине около 500 км (Kuskov, 1995, 1997). Фазовые переходы на глубинах ниже 500 км не обнаружены. Это свидетельствует о том, что, если геофизическая 500-км граница существует, то ее геохимическая природа может быть обусловлена только изменением химического состава (Kuskov, Kronrod, 1998а). В некоторых моделях обнаружено существенное увеличение скорости вблизи границы на глубине ~500 км (Nakamura 1983; Khan et al., 2000; Khan, Mosegaard, 2002), на которой скорости упругих волн испытывают скачок, равный примерно ~10%, и, который не может быть объяснен шпинельгранатовым или каким-либо другим известным фазовым переходом. Требуется изменение состава, например, более глиноземистый состав на глубине ниже 500 км (Hood, 1986; Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Khan et al., 2007). Напомним, что в Земле на сейсмических границах 400 и 650 км соответствующие скачки составляют 2.5-5% для *P*-волн и 3.5-7.5% для *S*-волн (Dziewonski, Anderson, 1981).

В ряде моделей предполагается, что сейсмический разрыв на глубинах порядка 500 км может соответствовать глубинам излияния морских базальтов (Ringwood, Essene, 1970; Shearer et al., 2006; Barr, Grove, 2013) и представлять максимальную глубину проплавления, отделяющую фракционированную верхнюю мантию от примитивной нижней мантии (Mueller et al., 1988). Глубины проплавления менее 400 км не находят геохимического подтверждения, поскольку при $C(Al_2O_3)_{bulk} \sim 4-6\%$ не в состоянии обеспечить ~27% Al_2O_3 в коре (Elkins-Tanton et al., 2011). Некоторые исследователи (Longhi, 1992; Wieczorek, Phillips, 2000) полагают, что 500 км граница (Nakamura, 1983) может иметь лишь локальный характер, связанный с источником морских базальтов в специфической области под Океаном Бурь (Procellarum KREEP Terrane). Другие — существование глобального разрыва на глубине 500 км либо поддерживают (Khan et al., 2000; Khan, Mosegaard, 2002), либо ставят под сомнение (Hood Jones, 1987; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2007).

С другой стороны, предполагается, что океан магмы толщиной более 700-800 км привел бы к образованию слишком толстой коры (Elkins-Tanton et al., 2011). B pacore (Solomon, 1986) на основе анализа термоупругих напряжений показано отсутствие признаков крупномасштабного расширения или сжатия Луны за последние 4 млрд лет, что не согласуется с концепцией общирного плавления. В работах по кристаллизации силикатных расплавов (Charlier et al., 2018) и изменению объемных эффектов при дифференциации Луны (Kirk, Stevenson, 1989) глубина магматического океана оценивается в 600 км. Другие авторы, исследуя схему термохимической эволюции конвектирующего магматического океана, увеличивают глубину проплавления до 800 км (Hess, Parmentier, 1995) и 1000 км (Elkins-Tanton et al., 2011; Maurice et al., 2020). С другой стороны, эксперименты по металл-силикатному распределению сидерофильных элементов, моделирующие формирование ядра, предполагают обеднение мантии Ni и Со, что требует достижения экстремальных температур (>2600 К) и приводит к модели полностью расплавленной Луны в результате гигантского удара (Steenstra et al., 2020). Однако, если Луна была полностью расплавлена, то в результате затвердевания получилась бы более толстая кора вплоть до 70 км (Shearer et al., 2006; Charlier et al., 2018), нежели предполагаемая по данным GRAIL. Хотя модели глобального LMO не исключены (Elardo et al., 2011; Schwinger, Breuer, 2022; Gaffney et al., 2023), имеющиеся данные по тектонической активности Луны противоречат полному плавлению Луны (Solomon, 1986; Kirk, Stevenson,

1989; Watters et al., 2012) и предполагают наличие недифференцированной нижней мантии (Кусков и др., 2023).

Интерпретация сейсмической информации Apollo допускает наличие контрастной границы наглубине около 750 км (Weber et al., 2011; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) с резким изменением скоростей упругих волн (рис. 3), что согласуется с петролого-геохимической информацией (Elkins-Tanton et al., 2011; Charlier et al., 2018), в соответствии с которой толщина LMO составляет 700-800 км, а на больших глубинах находится недифференцированная (примитивная) мантия, представляющая химический раздел с переходом от кумулатов к первичной мантии, не затронутой процессами частичного плавления. В этом случае положительный скачок скоростей Р-, S-волн на глубине ~750 км (Gagnepain-Beyneix и др., 2006) может быть обусловлен изменением состава от обедненного Al до состава, обогащенного Al, что выражается в повышенном содержании граната (Кусков, Кронрод, 2009; Kuskov et al., 2014а). Если изменение в составе было связано с солидификацией LMO, то глубина 750 км маркирует подошву LMO в виде химической неоднородности, указывающей на разный химический состав ниже- и вышележащих горизонтов мантии и переход от оливин-пироксенитовых кумулатов к подстилающей примитивной гранат-содержащей мантии (Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988; Kuskov, 1997; Neal, 2001; Wieczorek et al., 2006; Barr, Grove, 2013). To есть, состав нижней мантии, идентичный составу магматического океана, должен отражать валовый состав силикатной Луны (Кусков и др., 2023). Такая стратификация в целом согласуется с исследованиями термодинамики стабильных минеральных фаз и результатами совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных (Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Lognonné et al., 2003; Kronrod, Kuskov, 2011; Khan et al., 2007). Нижняя мантия состоит в основном из оливина. двух Alсодержащих пироксенов и граната (Kuskov, 1997; Neal, 2001; Khan et al., 2013; Kuskov et al., 2014a).

Дифференциация до 750 км подразумевает, что алюминий, находящийся в коре, был экстрагирован из равномерно перемешанных верхних оболочек. В контексте парадигмы LMO структура кумулата, минералогия и физические свойства мантии во многом определяются химическим составом силикатной порции Луны, глубиной магматического океана и тепловым режимом. Концепция LMO является дополнительным петрологическим ограничением на состав мантии в виде балансовых соотношений (1), а геохимическая природа геофизической границы на глубинах около 750 км может рассматриваться как раздел, отделяющий первичное вещество нижней мантией от дифференцированных внешних оболочек (Kuskov et al., 2019а, 2019b; Кусков и др., 2023). Марсианская мантия, вероятно, также прошла через раннюю стадию магматического океана, кристаллизация, фракционирование и овертон которого привели к образованию отличного по составу слоя в нижней мантии (Samuel et al., 2021).

Вода в мантии Луны. Миры с океанами существуют не только на Земле. Н₂О в форме жидкой фазы и льда повсеместно распространена в Солнечной системе, в том числе в ее внешней части кометах и объектах пояса Койпера. Дистанционные исследования крупных спутников в системах Юпитера и Сатурна космическими зондами Galileo и Cassini на основе гравитационных и магнитных измерений предполагают существование жидкой воды — океанов под ледяной корой Европы, Ганимеда, Каллисто, Титан и Энцелада (например, Кусков и др., 2009). Геофизические исследования обнаружили существование аномальных зон (волноводов) в земной коре, предположительно связанных с присутствием флюидов (Artemieva, 2009; Павленкова, 1996; Лебедев и др., 2014). Следует упомянуть, что вода (водород) может играть значительную роль в составе фаз высокого давления, например, в вадслеите и рингвудите, образующимися из оливина в переходной зоне мантии Земли, а также в нижне-мантийных минералах типа бриджманита (Пущаровский, Пущаровский, 2010; Каминский, 2018).

Определение содержания воды и водорода в лунной мантии — еще одна загадка, которую ученые активно пытаются решить. Хотя традиционные представления предполагали, ЧТО недра Луны сухие, недавние открытия указывают на наличие следовых количеств воды и водорода, но точные количества и формы остаются спорными. В течение долгого времени Луна традиционно предполагалась абсолютно сухим телом, поскольку в образцах лунного вещества не были обнаружены минералы, содержащие воду (Н₂О и/или ОН). После возвращения и первых анализов образцов содержание Н₂О внутри Луны оценивалось на уровне <1 ppb (Taylor, 1987). Считалось поэтому, что Луна претерпела двойное истощение летучих элементов и унаследовала свою сухую, обедненную летучими элементами, природу от ударного тела, а также вследствие высокоэнергичного воздействия и испарения (Taylor et al., 2006), что соответствовало идеям гипотезы мегаимпакта. Однако с помощью современных методов анализа H₂O/OH и другие летучие компоненты были обнаружены в лунных образцах, в том числе в образцах зеленых и оранжевых стекол (Saal et al., 2008; Robinson, Taylor, 2014; Hauri et al., 2015). Это открытие послужило

поводом для определенных сомнений в отношении популярной гипотезы формирования Луны в результате мегаимпакта, предполагающей высокие температуры и практически полную потерю летучих веществ (Nakajima, Stevenson, 2018). Возможное объяснение связано с тем, что вода была доставлена вскоре после этого события астероидами или кометами до того, как Луна полностью затвердела.

Помимо воды, находящейся в виде льда на поверхности и в тонком слое реголита, Н₂О и/ или ОН может присутствовать и в более глубоких горизонтах Луны в структурно-связанной форме в составе некоторых водосодержащих минералов и в форме примесей и расплавных включений в номинально безводных фазах (Базилевский и др., 2012; Иванов, 2014; Albarede et al., 2014). Один из сценариев по вхождению воды в состав мантийных пород Луны был рассмотрен более 25 лет назад (Kuskov et al., 1996), что находилось в явном противоречии с каноническими представлениями о сухом лунном веществе, крайне обедненным летучими компонентами по сравнению с Землей. Было изучено влияние структурно-связанной воды в составе некоторых минералов (серпентин. тальк), находящихся в равновесии с безводными фазами (оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат), на сейсмические свойства верхней мантии Луны. В этой работе было показано, что при столь высоком содержании воды аномалии сейсмических свойств в мантии Луны на глубинах 300-500 км (Nakamura, 1983) могут быть следствием сосуществования ультраосновных пород с водосодержащими фазами, заметно понижающими значения скоростей упругих волн. Это предположение (Kuskov et al., 1996) оказалось слишком революционным, поскольку результаты анализа образцов лунного вещества и петрологическое моделирование свидетельствуют, что в лунной мантии может содержаться гораздо меньше воды — 10–100 мкг/г H₂O (Robinson, Taylor, 2014) или даже < 1 мкг/г H₂O (Albarede et al., 2014). В одной из недавних работ (Hu et al., 2021) проведены исследования лунных образцов, доставленных миссией Chang'e-5; анализ показал, что максимальное содержание мантийной воды составляет 1-5 мкг/г (0.0001-0.001 мас. %), что возвращает назад к сухой Луне. Содержание воды в минералах ахондритовых метеоритов как из внутренней, так и из внешней части Солнечной системы составляет $\leq 2 \text{ мкг/г}$ H₂O (Newcombe et al., 2023). Столь исключительно малые содержания Н₂О пренебрежимо мало влияют на распределение сейсмических свойств пород и температуры по глубине (Grimm, 2013; Karato, 2013; Khan et al., 2014). Данные электромагнитного зондирования не прояснили

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

ситуацию в отношении повышенного содержания воды в мантии (Grimm, 2023). Высокие скорости (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и механическая добротность ($Q_{p,s} \sim 1500-9000$) в верхней мантии (Garcia et al., 2011) согласуются с довольно холодным и сухим состоянием лунных недр вплоть до ~1000 км.

Переходный слой. Информация о строении глубокой мантии имеет косвенный характер изза недостатка сейсмических источников, что, вероятно, объясняется наличием области высокого затухания или зоны частичного плавления толщиной 150-250 км, расположенной на глубинах около 1250 км (Weber et al., 2011; Раевский и др., 2015; Khan et al., 2014; Kronrod et al., 2022) непосредственно над небольшим частично (или полностью) расплавленным внешним ядром радиусом 300-400 км (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011), внутри которого не исключается твердое внутреннее ядро с радиусом 0-280 км (Weber et al... 2011; Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015; Matsuyama et al., 2016; Kronrod et al., 2022). Исследования по лазерной локации Луны показали, что диссипативные потери, связанные с вращением Луны, могут быть вызваны взаимодействием на топографической границе между твердой мантией и жидким ядром. Об этом косвенно свидетельствуют селенофизические и электромагнитные данные, затухание сейсмических волн в основании нижней мантии (Nakamura, 2005; Khan et al., 2014; Williams et al., 2001; Williams et al., 2014), a также повторный анализ сейсмических данных (Weber et al., 2011). Наличие слоя повышенной диссипации в подошве мантии согласуется с частотной зависимостью фактора добротности (Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015; Harada et al., 2014), хотя возможны модели Луны и без этого слоя (Garcia et al., 2011; Matsuyama et al., 2016; Karato et. al., 2013). Интерпретация данных лазерной локации и гравитационного поля Луны (Williams et al., 2001, 2014) позволяет предполагать наличие переходной зоны пониженной скорости / вязкости (LVZ) с температурами, близкими или выше солидуса. Рассчитанные селенотермы (Khan et al., 2014; Karato et al., 2013) пересекают линию солидуса, указывая на возможность подплавления мантии на глубинах ниже 1100 км, что дает потенциальное объяснение приливной диссипации в глубоких недрах. Свидетельства частичного плавления основаны на инверсии сейсмических данных, анализе характеристик сейсмических сигналов на дальней стороне Луны (отсутствие обнаруживаемых S-волн), приливного отклика Луны (Matsumoto et al., 2015; Walterová et al., 2023; Harada et al., 2014; Weber et al., 2011; Garcia et al., 2019), а также экспериментов с ильменит-рутиловыми агрегатами и расплавами

Ті-содержащих черных стекол (van Kan Parker et al., 2012; Pommier et al., 2024). Нельзя исключать альтернативные точки зрения и возможные модели переходного слоя пониженной вязкости, не требующие плавления (Garcia et al., 2011; Nimmo et al., 2012; Matsuvama et al., 2016; Karato et. al., 2013). В работе (Walterová et al., 2023) предложена реологическая модель мантии, согласно которой упругое скольжение по границам зерен позволяет объяснить особенности приливной деформации Луны: одновременно авторы тестируют традиционную модель с частичным плавлением и показывают, что обе модели нельзя отличить друг от друга по имеющимся селенодезическим измерениям. Дополнительное понимание природы переходного слоя можно получить путем уточнения числа Лява и коэффициентов добротности, а также методами сейсмологии на обратной стороне Луны. Существование ослабленного или, возможно, полу-расплавленного слоя предполагается также в мантии Меркурия и Марса. Анализ сейсмических данных. проведенный научной группой миссии InSight после падения метеорита, предполагает новую модель строения недр Марса с неоднородной мантией, состоящей из частично расплавленного слоя, покрывающего поверхность ядра (Samuel et al., 2021).

4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ МАНТИИ ЛУНЫ ПО СЕЙСМИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ

Минеральный состав и физические свойства пород Луны полностью характеризуются профилем концентраций всех тех петрогенных элементов, которые образуют самостоятельные фазы, и, кроме того, зависят от распределения температуры и давления в недрах планетного тела. Момент инерции Луны, близкий к моменту инерции однородной сферы, свидетельствует о почти равномерном распределении плотности и исключает обогащение недр железом и существование плотных эклогитовых пород. Содержание FeO в силикатной фракции Луны варьирует в широких пределах (табл. 1). В отношении обогащения Луны тугоплавкими элементами мнения разделились. Авторы работ (Warren, 2005; Longhi, 2006), исходя из геохимических соображений, исключили обогащение Са и Al, напротив, Taylor (1987) на основе других геохимических соображений пришел к выводу об обогащении Луны Са и Аl. Дон Андерсон (Anderson, 1975, 1977) предположил, что обогащение Са и Al лунных недр согласуется с сейсмическими данными и измерением теплового потока.

Первые результаты по интерпретации профилей сейсмических скоростей (Goins et al., 1981;

Nakamura, 1983 и там же ссылки на более ранние работы), основанные на подборе ограниченного числа минеральных ассоциаций, имеющихся в то время геофизических ограничениях и упрощенных термодинамических соотношениях, были получены в работах (Buck, Toksoz, 1980; Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988), авторы которых нашли, что сходство лунного состава с земной мантией возможно, но маловероятно, поскольку Луна имеет слишком низкое значение магнезиального числа и слишком высокое содержание оксила алюминия по сравнению с пиролитовой мантией. Эти прогностические предположения не были поддержаны (Warren, 2005; Longhi, 2006) и нашли лишь частичную поддержку в геохимических моделях (Wanke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991), согласно которым лунное содержание FeO~12-13% превышает земное в 1.5 раза, в то время как концентрации 3.7-4.6% Al₂O₂ соответствуют земным значениям. В работах по изучению лунного и метеоритного материала возобладало более консервативное суждение о сходстве земного и лунного вещества (Warren, 2005; Longhi, 2006). Тэйлор и Якеш (Taylor, Jakes, 1977) на основе геохимических аргументов предположили, что верхние 300 км и Луна в целом обогащены оксидом алюминия, а на глубинах 300-1000 км сильно обедненный Al и Ca оливин и ортопироксен являются основными составляющими мантии. Напротив, Hood, Jones (1987) предположили, что высокое содержания тугоплавких оксидов необходимо для соответствия сейсмическим скоростям по модели Накамуры (1983). Последующие затем геофизические инверсии, основанные на сейсмических данных Apollo и теоретической интерпретации дистанционных исследований Луны с помощью космических аппаратов с привлечением математических методов, привели к существенному уточнению моделей внутренней структуры лунных недр. Неоднозначность решения этой проблемы обусловлена тем фактом, что количество известных параметров (сейсмические данные и другие параметры из табл. 2) меньше числа неизвестных (распределения температуры и концентраций оксидов по глубине), причем разделение эффектов влияния состава и температуры на физические свойства пород представляет трудную для решения задачу.

4.1. Химический и минеральный состав мантии

В центре Луны температура и давление не превышают 2000 °С и 5 ГПа (50 кбар). Основными минералами мантии являются: оливин, ортопироксен, клинопироксен, ильменит и гранат; в мантии Земли эти минералы при повышении давления претерпевают ряд фазовых превращений, переходя последовательно в более плотные высокобарные модификации. Модели химического и минерального состава в различных зонах мантии Луны впервые были построены в работах, в которых описаны метод и процедура решения (Kuskov, 1995, 1997; Кронрод, Кусков, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b) в рамках упрощенной системы CaO-FeO-MgO-Al₂O₂-SiO₂ на основе совместной инверсии сейсмических данных с учетом момента инерции и массы Луны. В основе расчетов лежали профили скоростей Р-, S-волн, принятые по наиболее полной в то время сейсмической модели (Nakamura, 1983), в которой был суммирован весь накопленный материал по данным сейсмических станций Apollo-12, 14, 15, 16 с учетом данных от источников более глубоких лунотрясений, и предложена наиболее детальная картина сейсмического строения Луны, согласно которой мантия подразделялась на три зоны — верхнюю / среднюю / нижнюю

мантию с разрывами на глубинах 270 и 500 км. Поскольку в модели значения V_p и V_s внутри каждого слоя постоянны, то в расчетах плотность и концентрации породообразующих оксидов в каждой зоне мантии также принимались постоянными по глубине в сочетании с естественным требованием отсутствия инверсии плотности по глубине $d\rho/dH \ge 0$ (условие Радо).

1095

Результаты решения обратной задачи представлены втабл. 3 и 4, в которых приведены химический состав зональной мантии и силикатных оболочек Луны. Совокупности сейсмических и гравитационных данных наилучшим образом отвечают две модели внутреннего строения — модели I и II, для которых рассчитан фазовый состав минеральных ассоциаций и химический состав сосуществующих фаз (Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b). Поскольку решение замкнуто на условия сохранения массы

Таблица 3. Химический состав (мас. %), фазовый состав (мол. %) и физические свойства мантии Луны по моделям I и II в рамках системы CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (Kuskov, Kronrod, 1998a; Кусков и др., 2009)

	Модель I: $\rho_m(60 \text{ км}) = 3.24 \text{ г/см}^3$				Модель II: р _m (60 км) = 3.32 г/см ³			
Мантия Луны: состав, свойства	верх	княя	ияя средняя		верхняя		средняя	нижняя
	60 км	270 км	400 км	800 км	60 км	270 км	400 км	800 км
MgO	31.0	31.0	25.4	34.4	32.9	34.3	25.9	34.4
FeO	7.9	8.4	15.1	10.1	11.4	11.8	16.6	9.6
Al ₂ O ₃	2.5	2.5	4.2	6.4	2.0	2.0	2.6	6.7
CaO	2.2	2.2	3.3	5.1	1.6	1.6	2.1	5.3
SiO ₂	56.4	55.9	52.0	44.0	52.1	50.3	52.8	44.0
Mg#	84	84	73.5	86	87	87	75	86
Шпинель	0	0	0	0	1.7	0	0	0
Анортит	2.0	0	0	0	0	0	0	0
Кварц	0.3	0.5	0	0	0	0	0	0
Ортопироксен	93.7	95.8	91.9	0	78.7	72.1	96.4	0
Клинопироксен	4.0	3.7	3.5	34.5	5.9	3.7	3.6	35.2
Оливин	0	0	3.8	56.5	14.0	24.2	0.0	55.8
Гранат	0	0	0.8	9.0	0	0	0	9.0
T,°C	435	854	993	1175	466	772	922	1254
ρ, г/см ³	3.239	3.260	3.367	3.389	3.319	3.319	3.375	3.376
<i>V_p</i> , км/с	7.67	7.67	7.57	8.22	7.75	7.77	7.53	8.20
<i>V_s</i> , км /с	4.49	4.46	4.30	4.55	4.51	4.46	4.29	4.53
<i>R</i> (FeS-ядро), км <i>R</i> (Fe-ядро), км	590 390				41	70 10		

Состав	Kopa (Taylor,	Кора + верхняя мантия		Кора + средняя + + верхняя+ мантия		Валовый состав силикатной Луны (кора + вся мантия)	
	1982)	Ι	II	Ι	II	Ι	II
MgO	7.0	25.5	27.7	25.5	27.0	28.5	29.6
FeO	6.5	7.7	10.4	10.6	12.8	10.4	11.7
Al ₂ O ₃	25.0	7.7	7.2	6.3	5.4	6.3	5.9
CaO	16.0	5.5	4.9	4.6	3.8	4.8	4.3
SiO ₂	45.5	53.6	49.8	53.0	51.0	50.0	48.5

Таблица 4. Химический состав силикатных оболочек Луны (мас. %) по моделям I и II (Kuskov, Kronrod, 1998а; Кусков и др., 2009)

и момента инерции, химический состав и физические свойства моделей зависят от скачка плотности на границе кора-мантия, которое принято следующим (табл. 3): модель-I – $\rho_{cr-m} = 3.24$ г/см³; модель-II – $\rho_{cr-m} = 3.32$ г/см³.

Результаты расчетов по сейсмическим и гравитационным данным позволили впервые получить модельно-независимые в геохимическом отношении ограничения (которые впоследствии уточнялись) на состав трехслойной мантии Луны (табл. 3, 4). Кроме того, был сделан вывод о существовании небольшого ядра с радиусом ~300 км для Fe-ядра и ~500 км для троилитового FeS-ядра.

Определенные из геофизических данных лунные концентрации FeO, SiO₂, CaO и Al₂O₃ превышают таковые для мантий Земли, в то время как концентрация MgO — заметно более низкая (табл. 3, 4). Лунные массовые отношения $(Mg/Si)_{Mac} = 0.73 - 0.78$ существенно меньше, принятых для примитивного вещества мантии Земли (1.1) и хондритов (McDonough, Sun, 1995). Отношения (Al/Si) и (Ca/Si)_{мас}, равные 0.14 для Луны, больше таковых для пиролитовой мантии Земли (0.11-0.12) (McDonough, Sun, 1995) и хондритов (0.06-0.09) (Дьяконова и др., 1979; Jarosewich, 1990; McDonough, Sun, 1995). Для силикатной оболочки Луны $(Mg/Al)_{Mac} = 5.1-5.7$ значительно меньше, чем для Земли и хондритов (10-12), а отношение (Ca/Al)~1.0 близко к пиролитовым значениям. Величина Mg# 80-81 для силикатной оболочки Луны сильно отличается от Mg# 89 для пиролитовой мантии Земли (McDonough, Sun, 1995), имеющей гораздо большую магнезиальность, нежели Луна.

С учетом ограничений на содержания основных оксидов, в том числе CaO и Al_2O_3 , приведенные в табл. 3 данные, можно сгруппировать в две петрологические модели (табл. 5), потенциально возможные для описания минералогии мантии Луны на различных глубинах: модели Ca–Al-

обедненного оливинового пироксенита (Ol-Px) в верхней мантии и Ca-Al-обогащенного оливинклинопироксен-гранатового состава (Ol-Cpx-Gar) в нижней мантии (Кусков и др., 2015). Структурная особенность модели Nakamura (1983) состоит в том, что скорости Р-, S-волн в средней мантии ниже, нежели в верхней и нижней мантии — зона пониженных скоростей в интервале 270-500 км. Для ее объяснения требуются повышенные содержания закисного железа (15-16% FeO) с неясной петрологической интерпретацией (табл. 3). Впоследствии существование такой зоны было поставлено под сомнение (Kuskov et al., 2019a, 2019b). Кроме того, в табл. 5 приведен модельный состав однородной мантии (Khan et al., 2007) и пиролитовая модель (Ringwood, 1977). Содержания Al₂O₂ варьируют в диапазоне от 2-3% для Ol-Px и модели гомогенной мантии до 4.5-6.5% для Ol-Cpx-Gar и пиролитовой моделей.

Ca-Al-обедненный состав верхней мантии (оливиновый пироксенит, Ol-Px). До глубин порядка 500 км мантия (модель I + модель II) состоит в основном из оливин-содержащего пироксенита. Ортопироксен — доминирующая фаза верхней и средней мантии. Концентрации Al₂O₂ и CaO в верхних оболочках ниже, чем в нижней мантии. Петрологически это оправдано, поскольку эти оксиды вошли в состав анортозитовой коры, выплавляемой в основном из верхних оболочек. Однако из-за противоречивости топологии сейсмического профиля, связанной с зоной пониженных скоростей в интервале 270-500 км (Nakamura, 1983), подразделение Луны на верхнюю и среднюю мантию пока является умозрительным. Но в целом мы придерживаемся мнения, что внешняя оболочка мантии до глубин порядка 500 км имеет оливин-пироксенитовый (70-80% Орх) состав и содержит Al-содержащие фазы (Кусков и др., 2009). Впоследствии наша интерпретация (Kuskov,

Кгопгоd, 1998а; Kuskov, 1997) была поддержана в работах французских (Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и датских (Khan et al., 2006а, 2006b) геофизиков. Khan et al. (2007) нашел, что верхняя мантия содержит около 75% *Орх*. Примеры фазовой диаграммы приведены в (Kuskov, 1997).

Са, Аl-обогащенный состав нижней мантии (оливин — клинопироксен —гранат, Ol-Cpx-Gar). Породы нижней мантии Луны (500—1000 км) отличаются как от состава пород вышележащих оболочек, так и от мантийных пород Земли. Минеральный состав, приведенный в табл. 3 (мол. %) — 56% Ol (Fo $_{90}$) + 35.5% Cpx (Di₄₅) + 8.5% Gar (Py₆₈), обогащен тугоплавкими оксидами (5–6 мас. % CaO и Al₂O₃) и не похож на ультраосновные породы Земли. Кhan et al. (2007) нашел, что нижняя мантия имеет оливин-гранатовый состав и содержит около 60% оливина.

Пиролитовая модель. Рингвуд (Ringwood, 1977, 1979) предположил, что валовый состав Луны близок к составу пиролита за исключением того, что Луна обеднена летучими элементами и обогащена закисным железом. В табл. 5 приведен состав пиролита, модифицированный в классических работах (McDonough, 1990; McDonough, Sun, 1995) и соответствующий составу примитивной мантии Земли. Пиролитовая модель по содержанию CaO и Al₂O₃ является промежуточной по отношению к *Ol-Px* и *Ol-Cpx-Gar* моделям, но обеднена FeO (Кусков, Кронрод, 2009). Важно выяснить соответствуют ли физические характеристики земного пиролита сейсмическим лунным профилям и распределению температуры.

	0 1	U U		U	T
	Состав и ф	изические своисти	а петрологических	молелеи мантии	IVHM
таолица эт		mon reekine ebonien	a nerponorn reekin	. Modesten manning	'I'y IIDI

Химический состав (мас.%)	Ol-Px	Пиролит	Ol-Cpx-Gar	Однородный состав
MgO	32.0	37.58	34.1	37.0
FeO	11.6	8.48	10.05	12.8
Al ₂ O ₃	2.25	4.50	6.4	2.6
CaO	1.8	3.64	5.1	2.5
SiO ₂	52.0	45.25	44.0	45.1
Na ₂ O	0.05	0.34	0.05	0.0
TiO ₂	0.3	0.21	0.3	0.0
MG#	83.0	88.8	85.8	83
Фазов	ый состав (мол.%), ф	изические свойства –	– 2 ГПа (~400 км) / 83	50°C)
Оливин	14 (Fo ₈₅)	53.9 (Fo ₉₁)	53.6 (Fo ₉₀)	54 (Fo ₈₅)
Ортопироксен	77.7 (En ₇₈)	6.1 (En ₈₆)	0.0	26.5 (En ₇₉)
Клинопироксен	7.0 (Fs ₉)	35.6 (Fs ₆)	37.7 (Fs ₇)	17.0 (Fs ₉)
Гранат	0.9	4.0	8.1	2.5
Ильменит	0.4	0.4	0.6	0
ρ, г/см ³	3.337	3.340	3.400	3.370
<i>V_p</i> , км/с	7.780	8.120	8.170	7.980
<i>V_s</i> , км/с	4.444	4.560	4.565	4.470

Примечания. Химические составы фаз в мантии при различных *P-T* условиях для разных валовых составов приведены в (Кусков и др., 2009; Кусков и др., 2015). Для примера приведем состав граната для моделей при $2\Gamma\Pi a/850$ °C: *Ol-Px* — Gros₆Py₆₆Alm₂₈; пиролит — Gros₅Py₇₇Alm₁₈; *Ol-Cpx-Gar* — Gros₁₁Py₆₈Alm₂₁; однородный состав — Gros₈Py₆₅Alm₂₇.

127.2

69.4

114.0

65.9

К, ГПа

G. ГПа

124.6

67.4

132.6 70.85 Однородный состав. Модельный состав мантии Луны (Khan et al., 2007) выведен совместной инверсией гравитационных и сейсмических данных в упрощенной системе CFMAS в предположении химической гомогенности верхней и нижней мантии без сейсмических границ и скоростных скачков.

4.2. Термическое состояние мантии

По тепловой истории Луны опубликовано множество работ (Юри, Макдональд, 1973; Любимова, 1968; Левин, Маева, 1975; Токсоц, Джонстон, 1975; Schubert et al., 1986; Орнатская и др., 1975; Konrad, Spohn, 1997; Hagermann, Tanaka, 2006; Zhang et al., 2013; Laneuville et al., 2013; Andrews-Hanna et al., 2023). Источники тепла включают энергию, накопленную в период аккреции, последующих ударов, гравитационной дифференциации, радиоактивного распада, приливного воздействия, энергии химических превращений. В лунных недрах распределение температур в основном определяется внутренним радиогенным теплом за счет распада долгоживущих радиоактивных изотопов, поскольку аккреционное тепло теряется с течением времени, а другие источники тепла, в том числе приливное нагревание, вносят незначительный вклад (Токсоц, Джонстон, 1975; Walterová et al., 2023). Поскольку свидетельств полно-мантийной конвекции нет. основным механизмом переноса тепла является теплопроводность. Интерпретация данных по тепловому потоку представляет большую проблему, которая заключается в неопределенности термических экспериментов Apollo, разделении коровой и мантийной составляющих теплового потока и в оценке вклада, обусловленного теплогенерацией долгоживущих радиоактивных элементов коры в общий тепловой поток.

Лунная кора крайне асимметрична в распределении тепловыделяющих элементов. Большая часть этих элементов сосредоточена в области Океана Бурь, которая включает в себя посадочные площадки Apollo-15 и Apollo-17. Это затрудняет оценки теплового потока на основе ограниченных измерений на поверхности и разделение вкладов мантии и коры в глобальный тепловой поток. По данным орбитальных исследований тепловой поток на поверхности Луны из-за различий в распределении радиоактивных элементов, таких как U, Th и K, изменяется в широких пределах от ~10 мВт/м² в полярных регионах до ~60 мВт/м² на небольших участках внутри области РКТ (Procellarum Kreep Terrane); дополнительные латеральные вариации могут быть внесены мантийными термическими аномалиями, обусловленными асимметричным распределением радионуклидов (Paige et al., 2010; Zhang et al., 2014; Laneuville et al., 2013; Siegler et al., 2020; Zhang, Liu, 2024).

Эксперименты по измерению теплового потока в местах посадок Apollo-15 и -17 проводились с помощью зондов, внедренных в лунный реголит на небольшой глубине (до 2.4 метра). Измерения, ограниченные видимым полушарием (районы Hadlev Rille (Море Дождей) и Taurus Littrow (Море Ясности)), дали лишь предварительные значения современного теплового потока $21 \pm 3 \mu 16 \pm 2 MB/M^2$, соответственно (Langseth et al., 1976; Barnes et al., 2012; Haviland et al., 2022), которые в 3-4 раза меньше среднего теплового потока через поверхность Земли. Проведенные измерения и данные по распространенности тория (Keihm, Langseth, 1977) позволили оценить температуру в верхней мантии с погрешностью ±250°С. Впоследствии отмечалось, что экспериментальные измерения, пострадавшие от ряда возможных помех и размещенные вдоль границ РКТ, обогащенного тепловыделяющими элементами (например, Jolliff et al., 2000), могут оказаться нерепрезентативным и по этой причине не отражают глобальный тепловой поток (Warren, Rasmussen, 1987; Wieczorek et al., 2006; Haviland et al., 2022), что необходимо для определения современного температурного градиента. Асимметричное распределение KREEPсодержащих пород приводит к асимметричному распределению теплового потока, что еще больше усложняет тепловые модели (Laneuville et al., 2013). Латеральное изменение мантийного теплового потока в местах посадок Apollo-15 и -17 подтверждается исследованием с использованием трехмерной модели теплопроводности и данных по распространенности тория; оцененные на этой основе значения мантийного теплового потока составили 9–13 мBт/м² (Siegler, Smrekar, 2014). В ходе эксперимента Diviner Lunar Radiometer Experiment на борту Lunar Reconnaissance Orbiter с учетом предположений о составе и толщине коры был оценен мантийный тепловой поток около 3 мВт/м² внутри безымянного ударного кратера для чрезвычайно холодного региона ("Region 5"), близкого к южному полюсу Луны (Paige, Siegler, 2016). В ходе другого эксперимента по данным микроволнового радиометра Chang'E-2 и орбитальным наблюдениям оценены тепловые потоки в постоянно затененных кратерах Haworth и Shoemaker южного полюса Луны, равные в среднем $4.9 \pm 0.2 \text{ мBt/m}^2$ (Wei et al., 2023).

Сейсмические данные дают возможность восстановить распределение температуры по глубине (см. ниже), сделать оценки мантийного теплового потока с учетом предположений о составе мантии и сравнить их с экспериментом Apollo. Конверсия скоростей *P*-, *S*-волн сейсмических моделей (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), имеющих достаточно хорошее разрешение в верхней мантии, в температурные эффекты позволяет оценить температурный градиент ~1.17 К/км (см. уравнение 8) на глубинах 50–500 км (Кuskov et al., 2014а), что с учетом коэффициента теплопроводности мантийных пород 3.3–4 Вт/м·К (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) приводит к величинам теплового потока в верхней мантии 3.8–4.7 мВт/м² (Kuskov et al., 2014а; Кусков и др., 2015), которые в 2–3 раза ниже ранее найденных на глубине 300 км на основе локальных измерений теплового потока Apollo-15, 17 и содержании Th (Keihm, Langseth, 1977).

Эксперименты Apollo-15, 17 по измерению теплового потока на Луне и орбитальные исследования показали, что большие латеральные изменения теплового потока обусловлены не только вариациями поверхностного распределения радионуклидов, но зависят как от состава и толщины лунной коры и мантийной распространенности долгоживущих радиоактивных изотопов, так и от геологического региона. Измерение физико-химических и теплофизических свойств лунного грунта и теплового потока вблизи южного полюса Луны в ходе научных экспериментов миссий Artemis и Луна-27 может стать важным расширением существующего набора данных.

Термические модели, основанные на измерении поверхностного теплового потока, распространенности радиоактивных элементов, решении стационарной тепловой задачи, инверсии сейсмических и электромагнитных данных, показывают заметные расхождения в оценках температуры лунных недр (Keihm, Langseth, 1977; Hood, Jones, 1987; Warren, Rasmussen, 1987; Khan et al., 2006a, 20066, 2014; Кронрод и др., 2014; Kuskov et al., 2014а; Karato, 2013; Laneuville et al., 2013; Kawamura et al., 2017; Garcia et al., 2019; Schwinger, Breuer, 2022; Кусков и др., 2023; Grimm, 2023; Andrews-Hanna et al., 2023), что связано с неопределенностью термических свойств (теплогенерации, теплопроводности пород) и вклада коровой составляющей в полный тепловой поток. Оценки распределения температуры, основанные на измерениях электропроводности, также носят косвенный характер, поскольку опираются на лабораторные эксперименты электропроводности образцов, моделирующих лунный состав (Hood, 1986; Hood, Jones, 1987; Grimm, 2013, 2023). В ряде работ было высказано предположение о горячем состоянии лунных недр с температурами около 1500-1600 К, предполагающими существование частично расплавленного переходного слоя на границе мантия-ядро и жидкое состояние внешнего ядра (Laneuville et al., 2013; Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011; Harada et al., 2014; Khan et al., 2014). Однако столь высокие температуры вступают в противоречие с наличием

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

глубокофокусных лунотрясений, предполагающих на основе теории прочности состояние хрупкого разрушения в нижней мантии (Kawamura et al., 2017) с температурами около 1300–1400 К.

Распределение температуры по сейсмическим моделям. Синтез и согласование геофизических и петролого-геохимических моделей методами термодинамического моделирования позволяет связать тепловой режим и химическую природу мантии с ее физическими характеристиками и выявить вариации состава с глубиной. Поскольку прямые методы определения температуры в недрах Луны отсутствуют, то сейсмические модели представляют наиболее перспективный (хотя и косвенный) путь для оценки термального режима и/или химического состава Луны. Проблема заключается в разделении эффектов влияния состава и температуры на сейсмические свойства. Вероятно, первые оценки температуры в мантии были осуществлены в (Кронрод, Кусков, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a) на основе сейсмической модели (Nakamura, 1983). Впоследствии (Кусков, Кронрод, 2009; Kuskov et al., 2014а), проверка на соответствие термических, сейсмических и петрологических моделей осуществлялась обращением профилей скоростей Р-, *S*-волн — глубина ($V_{P,S} - H$) в зависимости температура — глубина ($T_{P,S} - H$).

Теоретические скорости *P*-, *S*-волн, зависящие от *P-T* условий и химического состава и учитывающие эффекты ангармонизма, фазовых превращений и неупругости, связаны соотношением (Karato, 1993):

$$V_{\text{anel}}(P, T, X, \omega) = V_{\text{anh}}(P, T, X) \times \\ \times [1 - 1/2Q(P, T, \omega) \tan(\pi \alpha/2)],$$
(6)

где первый член в правой части (6) определяется при фиксированном составе (X) в результате термодинамического расчета по уравнениям состояния в системе NaTiCFMAS, а второй — характеризует неупругое поглощение сейсмических волн и связан с затуханием в поликристаллических породах мантии (Karato, 1993; Cammarano et al., 2003; Kycков, Кронрод, 2009). Распределение температуры по глубине находилось посредством минимизации отклонений теоретических значений V_{anel}(P, T, Х, ω) с поправкой на ангармонизм и неупругость от экспериментальных $V^{\circ}_{P,S}$. Значения фактора добротности $Q_{P,S}$ (Garcia et al., 2011) показывают, что эти поправки пренебрежимо малы в верхней мантии, но становятся более существенными в нижней мантии, когда температура приближается к солидусу. При выбранных ограничениях на валовый состав системы в каждой *j*-точке минимизируется функционал (Кусков, Кронрод, 2009)

$$\Phi_{j} = \{ [V_{P,anel}^{\circ} - V_{P,anel}^{\circ} (P, T, X, \omega)]^{2} + [V_{S}^{\circ} - V_{S,anel}^{\circ} (P, T, X, \omega)]^{2} \},$$
(7)

где ω — частота, $j = 1, 2 \dots n$ — число точек по глубине. Минимизация функционала производится итерационным методом Ньютона. Выведенные термические модели (семейство селенотерм) позволяют оценить достоверность предложенных сейсмических и петрологических моделей мантии Луны. Очевидно, что различия в скоростных разрезах разных авторов (связанные с методами и трудностью анализа лунных сейсмограмм) должны отражаться на интерпретации термохимической структуры мантии Луны в терминах распределения температуры.

Оценки температур по референц-модели **VPREMOON.** Как отмечалось выше, в работе (Garcia и др., 2011) предложена предварительная референц-модель Луны, VPREMOON. В этой модели, в отличие от всех других сейсмически зональных моделей мантии (Goins и др., 1981; Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix и др., 2006; Khan и др., 2000; Lognonné и др., 2003; Lognonné, 2005; Weber и др., 2011), скоростные разрезы интерпретируются монотонным ростом скоростей (рис. 3). Результаты конверсии скоростей Р-, S-волн модели VPREMOON в соотношения температура — глубина для петрологических моделей, обедненных и обогащенных Ca, Al, Fe — оливинового пироксенита (Ol-Px) и пиролита (табл. 5), представлены на рис. 6а, б, ряд особенностей которого представляет особый интерес. Первая — слишком высокие температуры (800-1300°С) непосредственно под корой не согласуются с высокой добротностью мантии. Вторая — сильное расхождение между Т_р и $T_{\rm s}$ (до 200 °C), что вызывает вопросы относительно согласования модельных скоростей *P*-и *S*-волн. Третья — все $T_{P,S}$ систематически сдвинуты в сторону высоких температур на мелких глубинах и в сторону низких на бо́льших глубинах. Это обусловлено тем, что положительный градиент скоростей *P*-, *S*-волн в модели VPREMOON ($dV_{P,S}/dH > 0$) приводит к отрицательному градиенту температуры в мантии. Такой обратный тренд температуры не имеет физической основы, что подчеркивают важность связи термодинамики и физики минералов с сейсмологией (Кусков и др., 2016; Kuskov et al., 2014a).

Оценки температур по сейсмическим моделям с постоянной скоростью в пределах слоя. На рис. 7 приведены сейсмически допустимые интервалы температур для моделей оливинового пироксенита и пиролита (табл. 5) с разным содержанием оксидов Ca, Al, Fe, что позволяет получить дополнительные ограничения на совместимость сейсмических, термальных и петрологических моделей мантии Луны. Профили T_p, T_s построены на основе сейсмических моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), в которых V_P и V_S имеют нулевой градиент (см. рис. 3), хотя фактически реальный градиент не известен, ибо профиль может проходить любым путем в пределах допустимой ошибки; погрешности в скоростях V_S и V_P составляют 1-1.5% на глубинах до 500 км и ~2.5% на глубинах 500–1000 км (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Такие погрешности не позволяют восстановить температуру в мантии Луны точнее, чем ± 100–150°C.

В верхней мантии селенотермы, рассчитанные из моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) для *Ol-Px* состава, обедненного тугоплавкими оксидами (~2 мас.% CaO и Al₂O₂)



Рис. 6. Профили $T_{p,T_{S}}$ в мантии Луны, полученные обращением скоростей *P*-, *S*-волн референц-модели VPREMOON для оливинового пироксенита и пиролита (табл. 5); пилообразный характер кривых $T_{p,S}$ обусловлен темпом изменения значений $V_{p,S} - H$ в модели (Garcia et al., 2011). Изменение градиента температуры на глубинах 200–300 км связано с фазовым переходом шпинель — гранат (*Ol* + *Sp* + *Opx* + *Cpx* \leftrightarrow *Ol* + *Gar* + *Opx* + *Cpx*). (а) Са, Al-обедненный пиролит. Модифицировано по Кусков и др. (2016).



Рис. 7. Распределение профилей $T_{P,S}$ в верхней и нижней мантии Луны, полученное обращением скоростей *P*-, *S*-волн по моделям с постоянной скоростью в пределах слоя L05 (Lognonné, 2005) и GB06 (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) для составов из табл. 5. (а) — оливиновый пироксенит (*Ol-Px*), обедненный Са и Al и пиролит (*Pyr*), обогащенный Са и Al; (б) — оливиновый пироксенит *Ol-Px* (заштрихованная область) по модели GB06, пунктирные линии — погрешности температур; (в) — пиролит (заштрихованная область) с учетом погрешности (синие пунктирные линии) в сравнении с температурами для состава *Ol-Px* (красная линия). Серая зона — диапазон температур по (Khan et al., 2007). Штрих-пунктирная линия — солидус для перидотитового состава по (Hirschmann, 2000). Модифицировано по (Кусков и др., 2016; Kuskov et al., 2014а).

и обогащенного FeO (~12%) по отношению к пиролиту, на глубинах 50–250 км разумно (например, $T_p(150 \text{ км}) = 600 \pm 100 \text{ °C}$), а на глубинах 250–500 км, хорошо согласуются между собой в отношении профиля T_p (рис. 7а), а также со спектром термальных моделей (рис. 7б), найденным совместным обращением гравитационных и сейсмических данных для однородной модели мантии из табл. 5 (Khan et al., 2007).

Аналогичным образом сделаны оценки температур в работах (Lognonné et al., 2003, Gagnepain-Веупеіх et al., 2006), в которых задавался спектр модельных составов и из условий оптимизации невязки расчетных и наблюденных значений сейсмических скоростей определялось поле вероятных

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

температур. Согласно (Lognonné et al., 2003), температура достигает 675 °С на глубинах 238—458 км; в работе (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) с учетом различных концентраций тория в коре (Th = 1050 и 4080 ppb) на глубинах 400 км сообщаются температуры 810-825 °С для варианта 1050 ppb Th, как более реалистичного. Эти определения соответствуют расчетам, приведенным на рис. 7а,6.

Модель (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) характеризуется скачками в значениях скоростей на глубине около 240 км — положительным для V_p и отрицательным для V_s (рис. 3), что отражается на профилях температуры (рис. 7а,б). Анти-коррелированное поведение $V_{p,s}$ можно объяснить тем, что профили построены по средним значе-

ниям на интервале глубин. С другой стороны, на глубинах 200–300 км имеет место фазовый переход шпинель — гранат ($Ol + Sp + Opx + Cpx \leftrightarrow Ol + Gar + Opx + Cpx$) с положительными скачками физических свойств, величина которых зависит от содержания Al₂O₃ в петрологической модели (Kuskov et al., 2014а, 2015). Этот фазовый переход проявляется при конверсии скоростей *P*-, *S*-волн в профили T_p , T_s (рис. 6) и, вероятно, должен находить отражение (но не всегда находит) в сейсмических моделях любого уровня. Остается неясным, отражен ли он в модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), поскольку скачки на профилях V_p и V_s имеют анти-коррелированное поведение на глубинах 240–250 км (рис. 3а,6).

Из рис. 7а следует, что селенотермы для пиролитового состава, обогащенного Са и Al (табл. 5), уже на подкоровых глубинах находятся вблизи или выше температуры солидуса. Столь высокие температуры входят в противоречие с добротностью $(Q_{ps} \sim 4000 - 7000)$ жесткой, не конвектирующей верхней мантии Луны (Garcia et al., 2011), равно как и с термическими моделями (Laneuville et al., 2013; Zhang et al., 2013). Верхняя мантия является твердой и не содержит рассеянных включений расплава. Этого же требует факт существования масконов — мощность, вязкость и жесткость подстилающих слоев должны быть достаточными для того, чтобы удержать соответствующую нагрузку в виде масконов. Таким образом, расчеты (рис. 7а) исключают Ca-, Al-обогащенный (пиролитовый) состав верхней мантии Луны.

В нижней мантии для моделей, обогащенных Са и Al (4.5–6.4 мас. % Al₂O₃), T_s (равно, как и T_p) практически совпадают для пиролитового (рис. 7в) и Ol-Cpx-Gar (не показано на рисунке) составов. На глубине 1000 км температура оценивается в интервале 900-1300°C, что хорошо согласуются с результатами инверсии (Khan et al., 2007). Напротив, модели типа Ol-Px, обедненные Са и Al, и, предполагающие разумные оценки теплового режима верхней мантии (рис. 7а,б), приводят к заниженным температурам в нижней мантии (рис. 7в). Эти оценки показывают, что композиционные модели с низким содержанием Al₂O₂ (~2-3 мас. %, табл. 5), а значит и низким содержанием граната не пригодны для нижней мантии. Вопрос о распространенности Al₂O₂ в верхней и нижней мантии обсуждается ниже.

Сопоставление температур, восстановленных по скоростям *P*-, *S*-волн для моделей с разным содержанием Са и Al (табл. 5), показывают, что наиболее вероятным составом верхней мантии является оливин-содержащий пироксенит (рис. 7а,б), обедненный тугоплавкими оксидами (~2–2.5% СаО и Al_2O_3). Модели пиролита земного типа, обогащенные Са и Al (~3.6–4.5% CaO и Al_2O_3), не могут рассматриваться в качестве петрологической основы верхней мантии Луны, поскольку приводят к нереалистичным температурам — вблизи или выше солидуса (рис. 7а). Напротив, наиболее вероятная порода нижней мантии может быть представлена классом моделей, обогащенных Са, Al, типа пиролита или оливин — клинопироксен гранатового состава с более высоким содержанием FeO ~ 10–12% (табл. 5, рис. 7в).

Обсуждение показывает, что гипотеза гомогенного состава лунной мантии приводит к отрицательному температурному градиенту, что не имеет физического объяснения и наглядно иллюстрируется поведением температур (T_p, T_s) для петрологических моделей, обедненных и обогащенных Fe, Al и Ca (рис. 6, 7). Чтобы иметь петрологическую основу и получить монотонное изменение температуры с глубиной, необходимо либо отказаться от идеи фиксированного состава мантии и рассматривать непрерывное изменение состава с глубиной, либо предполагать стратификацию мантии по химическому составу с изменением состава от деплетированного вещества верхней мантии (обедненного базальтоидными компонентами) до фертилизированного вещества примитивной нижней мантии (Kuskov et al., 2014a, 2015). Это предположение было бы справедливым при условии достоверности опубликованных сейсмических моделей. Однако, как отмечалось в разделе 3.1, лишь скоростная структура верхней мантии определена достаточно надежно, в то время как на глубинах ниже 500 км наблюдается значительный разброс сейсмических скоростей (Lognonné, Johnson, 2007; Andrews-Hanna et al., 2023; Haviland et al., 2022).

Тем не менее важно отметить, что влияние состава становится определяющим при конверсии скоростей Р-Ѕ-волн в температурные профили мантии Луны, поскольку селенотермы, восстановленные из одной и той же сейсмической модели для оливинового пироксенита и пиролита, различаются на сотни градусов в пределах верхней и нижней мантии (рис. 6, а, б, 7а, в). Такие температурные вариации означают сильную чувствительность сейсмических моделей мантии Луны к изменению состава, хотя чувствительность скоростей Р-S-волн к изменению состава литосферной мантии Земли гораздо слабее, чем к вариациям температуры (Kuskov et al., 2006, 2014b). Так, например, химически различные составы гранатового перидотита, гарцбургита, лерцолита и пиролита приводят к близким скоростным характеристикам фазовой ассоциации, а рассчитанные для этих составов геотермы слабо различаются между собой (Kuskov et al., 2011, 2014b). Это означает,

что выявление тонких минералогических различий в составе пород литосферной мантии Земли только сейсмическими методами не представляется возможным (Kuskov et al., 2006; Afonso et al., 2008; Jones et al., 2009).

Сейсмические модели (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) с близкими скоростями в верхней мантии (рис. 3) позволяют оценить температуры для оливин-пироксенитового состава (рис. 7а), которые могут быть описаны выражением на глубинах H = 50-500 км (Kuskov et al., 2014а; Кусков и др., 2015):

$$T(\pm 100 - 150 \,^{\circ}\text{C}) = 374 + 1.17(\,^{\circ}\text{C/km}) \cdot H(\text{km}).$$
 (8)

Следует отметить, что найденные скорости (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) представляют собой не столько модели с постоянными скоростями, сколько модели со средними постоянными скоростями внутри слоев. Поскольку разрешение моделей недостаточно для исследования градиента скорости или температуры, приходится принимать постоянные скорости в однородном слое, которые приводят к постоянному градиенту температуры, близкому к максимальному значению. Градиент температуры в уравнении (8) в два-три раза меньше найденного в (Keihm, Langseth, 1977), но на порядок выше адиабатического, принятого ad hoc (Garcia et al., 2011). Если сравнить термальное состояние Луны и Земли, то оказывается, что Луна более холоднее тело, в котором $T \sim 700-750$ °C на глубине 300 км (рис. 7а,б), что существенно ниже, нежели $T = 1450 \pm 100$ °C в холодной литосфере Сибирского кратона на той же глубине (Kuskov et al., 2011, 2014b). Karato (2013) на основе данных по электропроводности, рассмотрев различные комбинации температуры и содержания воды в мантии Луны, также пришел к заключению, что Луна холоднее Земли (на одних и тех де глубинах), но нашел, что содержание воды в лунной мантии аналогично таковому в астеносфере Земли, что, по-видимому, не согласуется с выводом о сухом состоянии лунных недр в области молодых морских базальтов по данным Chang'E-5 (Hu et al., 2021). Селенотермы (рис. 7) выведены из моделей, в которых средние скорости, оставаясь постоянными в пределах ограниченного числа слоев ($dV_p \sqrt{dH} = 0$), контролируют температурный градиент в каждом слое. В связи с недостаточным разрешением сейсмических данных, средние скорости не означают, что модель обладает строго постоянными скоростями. По этой причине, приведенные здесь оценки, представляют средние селенотермы в каждом слое, а не реальное распределение температур.

Распределение температур в мантии Луны по геофизическим данным. Сейсмические, термические

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

и электромагнитные данные (Khan et al., 2006а, 2006b; Laneuville et al., 2013; Keihm, Langseth, 1977; Karato, 2013; Kawamura et al., 2017; Garcia et al., 2019; Grimm, 2013, 2023) позволяют оценить диапазон температур в мантии Луны. На рис. 8 приведено распределение температур в интервале потенциально возможных селенотерм $T_1 - T_5$, от низких температур, соответствующих холодным селенотермам T_1/T_2 , до высоких температур, соответствующих горячим селенотермам T_4/T_5 , со сдвигом 100-200°С, позволяющим оценить влияние вариаций температуры на химический состав и физические свойства мантии Луны. Средние температурные градиенты изменяются от ~0.41 °С/км для профиля T_1 до ~0.88 °C/км для профиля T_5 , что соответствует изменениям температуры на глубине 1000 км от 950°C до 1350°C с дальнейшим небольшим возрастанием к подошве мантии до 1400-1500°С (Hood, Jones, 1987; Khan et al., 2006а, 2006b; Кусков, Кронрод, 2009). На границе ядро-мантия температура оценивается в диапазоне 1200-1600°С (Garcia et al., 2019). Такие вариации температуры соответствуют существованию глубокофокусных лунотрясений (Kawamura et al., 2017; Schwinger, Breuer, 2022). Все температурные профили намного ниже солидуса пироксенитовой или перидотитовой мантии (Ringwood, Essene, 1970; Hirschmann, 2000). Следует отметить, что сейсмические модели, приведенные на рис. 3-5, не позволяют оценить положительные и отрицательные вариации скоростей сейсмических волн по отношению к их средним значениям на одной и той же глубине, то есть скоростные неоднородности мантии по латерали. По этой причине одномерные модели, приведенные на рис. 8, относятся только к радиальным изменениям температуры и, следовательно, не учитывают возможные латеральные вариации температуры на ближней и дальней сторонах Луны. Таким образом, несмотря на обилие геофизических данных и существенный прогресс при инвертировании этих наборов данных, остается значительная неопределенность в термическом строении мантии и распределении температуры с глубиной, которая сильно зависит содержания главных элементов, погрешностей в зависимостях скорость Р-, S-волн-электропроводность-глубина, а также вертикального и латерального распределения радиогенных элементов и теплопроводности.

5. РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАНТИИ ЛУНЫ СОВМЕСТНОЙ ИНВЕРСИЕЙ СЕЙСМИЧЕСКИХ И ГРАВИТАЦИОННЫХ ДАННЫХ

Тепловой режим и минеральные ассоциации, слагающие вещество Луны, задают физико-химические параметры внутреннего строения спутника,


Рис. 8. Допустимое распределение температур в мантии Луны по совокупности геофизических данных. Короткие штриховые линии с квадратами и ромбами — область температур для холодных (синих) и горячих (красных) селенотерм (Kuskov et al., 2019а, 2019b). Длинная пунктирная линия — профиль температуры по (Кусков, Кронрод, 2009). Сплошные линии — профили температур на средних глубинах мантийных резервуаров с $T_{150 \text{ км}} = 600^{\circ}\text{C}$ и $T_{1000 \text{ км}} = 950-1350^{\circ}\text{C}$. Горизонтальные сплошные линии — предполагаемые границы на глубинах 250, 500 и 750 км (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Серая заштрихованная зона — интервал температур из совместного обращения сейсмических и гравитационных данных по (Khan et al., 2007). Штрихпунктирная (розовая) линия — солидус перидотита по Hirschmann (2000). Остальные обозначения см. на рис. 2. Модифицировано по (Kuskov et al., 2019a, 2019b; Кусков и др., 2023).

его массу, среднюю плотность и момент инерции. Состав и температура, оставаясь неизвестными, могут быть реставрированы инверсией сейсмических. гравитационных. электромагнитных и термических данных в сочетании с расчетами фазовых равновесий (Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2006a, 2006b; Kronrod, Kuskov, 2011; Grimm, 2013; Williams et al., 2014). Такие задачи, являясь существенно нелинейными, позволяют связать набор геохимических и геофизических параметров на фундаментальном уровне и представляют особый интерес для реконструкции состава, внутреннего строения и теплового режима Луны и других планетарных тел (Khan, Connolly, 2008; Khan et al., 2022; Кусков, Кронрод, 2009). Основной удельный вес в таких подходах составляют сейсмические данные Apollo. Поскольку построенные на их основе модельные профили зависимостей скорость *P*-, *S*-волн — глубина, лишь косвенно отражают такие важные переменные, как состав и термические свойства, о последних нельзя делать выводы, не прибегая к дополнительным

предположениям, равно как и к геохимическим и петрологическим наблюдениям и экспериментам о составе морских базальтов и пикритовых стекол, отражающих ключевые особенности магматической истории Луны.

В качестве такого предположения принята модель LMO (Andrews-Hanna et al., 2023; Gaffney et al., 2023), согласно которой внешняя оболочка Луны претерпела дифференциацию в результате образования магматического океана. В соответствии с постановкой задачи это означает, что химический состав нижней мантии, не затронутой процессами частичного плавления и дифференциации, идентичен среднему составу вышележащих оболочек (коры, верхней и средней мантии) и одновременно отражает валовый состав силикатной Луны. Эта идея использована в качестве дополнительного петрологического ограничения на состав мантии в виде балансовых соотношений (1) с погрешностью $\leq 0.5 - 1\%$. Химический состав мантии в рамках системы NaTiCFMAS варьировался в интервалах соотношения (3). В расчетах получаем не одно оптимальное решение, а набор возможных решений, что позволяет найти вероятные распределения концентраций породообразующих оксидов в резервуарах мантии, средние значения распределений и их девиации (Кусков, Кронрод, 2009).

Химический состав трехслойной мантии. На рис. 9 представлены результаты совместной инверсии гравитационных и сейсмических данных в соотношения для химического состава ассоциаций, минеральных термодинамически устойчивых в каждой зоне трехслойной мантии для двух термальных моделей при фиксированных температурах на средних глубинах мантийных резервуаров (рис. 8), условно обозначенных, как холодная и горячая модели (Kuskov et al., 2019а, 2019b). Результаты приведены в виде частотных распределений концентраций оксидов, средние значения которых соответствуют решениям, оптимально удовлетворяющим ограничениям по массе. моменту инерции (Williams et al., 2014) и сейсмическим скоростям (Gagnepain-Beyneix et al., 2006); невязка между расчетными и наблюденными величинами для момента инерции и сейсмических скоростей не превышает погрешности заданных параметров (табл. 2).

Из рис. 9 следует, что состав Луны существенно отличается от вещества пиролитовой мантии (McDonough, Sun, 1995) в отношении концентраций основных оксидов (обедненность MgO, обогащенность SiO, и FeO). По гистограммам видно, что вне зависимости от температуры (то есть, как для холодной, так и для горячей моделей), содержания FeO ~ 11-14% (Mg# 80-83) (рис. 96, б') и MgO ~ 28-31% (рис. 9в, в') достаточно стабильны в верхней и нижней мантии. Напротив, оценки $C(Al_2O_2)$ в мантии довольно заметно зависят от температуры и глубины, что, по-видимому, указывает на стратификацию мантии в отношении тугоплавких оксидов. Для обоих типов термальных моделей распространенность Al₂O₂ увеличивается от 2-5% в верхней и средней мантии до 4-7% в недифференцированной нижней мантии (рис. 9а, а') с количеством граната до 10–15 мас. %, причем для горячей модели $C(Al_2O_2)$ во всех трех зонах мантии выше, чем для холодной. Для холодных моделей Луны валовое содержание Al₂O₃ ~ 1 × BSE, а для горячих моделей может находиться в интервале 1.2 — 1.4 × BSE. Распространенность SiO₂ (рис. 9г, г') в мантии в меньшей степени зависит от термального состояния и как для холодной, так и горячей моделей оценивается на уровне 50% с вариациями от 50-53% в верхней до 45-50% в нижней мантии.

Дискуссионный состав средней зоны мантии. Вывод о химическом составе Луны был бы неполным

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

без учета внутренней структуры спутника, а именно степени дифференциации мантии. Существование границы на глубине 200-300 км, разделяющей верхнюю и среднюю зоны мантии Луны, предполагается по сейсмограммам Apollo на основе анализа зависимостей времен пробега сейсмических волн. на которых замечено небольшое запаздывание времен вступления продольных и поперечных волн (Латем и др., 1975; Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Геофизические инверсии не однозначны: есть аргументы и за (Khan et al., 2000; Khan, Mosegaard, 2002) и против (Hood Jones, 1987; Longonné et al., 2003; Khan et al., 2007) наличия границы. По данным (Nakamura, 1983) мантия Луны подразделяется на три слоя, причем на глубинах 270-500 км проявляется резко выраженная зона пониженных скоростей, объяснение которой требовало повышенных концентраций FeO вплоть до 15% (табл. 3). Позже, существование такой зоны было поставлено под сомнение (Kuskov et al., 2019a, 2019b).

Такие же, но менее выраженные зоны введены и в работе (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) на глубинах 240-500 и 500-750 км. Если небольшое уменьшение скоростей Р-, S-волн (рис. 3а,б) в средней мантии не является артефактом модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), то при инверсии оно находит отражение в небольшом увеличении концентрации FeO в этой зоне (рис. 96, б'), что связано с увеличением железистой составляющей в фазовой ассоциации (оливин + два Al-содержащих пироксена + гранат + ильменит), приводящей к уменьшению модуля сдвига и V_s, но одновременно к увеличению плотности породы. Судя по гистограммам, в средней зоне на глубинах 240-750 км наблюдаются повышенные концентрации FeO до 14-16% и МдО до 35%, и пониженные концентрации SiO₂ до 45-48% (рис. 9г, г') по отношению к верхней и нижней мантии. Такой результат, вытекающий из решения обратной задачи и условий сохранения момента инерции и массы (табл. 2), означал бы стратифицированный характер лунной мантии. Подчеркнем, что повышенные концентрации FeO до 15% (табл. 3) в слое пониженных скоростей на глубинах 270-500 км были получены и при конверсии сейсмической модели (Nakamura, 1983) в термины химического состава.

Однако выделение в мантии низкоскоростной зоны может оказаться не вполне оправданным, поскольку в средней мантии по модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) наблюдается анти-коррелированное поведение скоростей *P*-, *S*-волн на глубинах 240–750 км (реальное положение границ и их резкость остаются не до конца ясными): на глубинах 240–500 км средние значения V_p возрастают, а средние значения V_s уменьшаются, в то время



Рис. 9. Вероятностные оценки химического состава (концентраций основных оксидов) в трехслойной мантии Луны. Расчеты проведены при фиксированной T = 600 °C в верхней мантии на глубине 150 км для двух вариантов термального состояния на средних глубинах мантийных резервуаров: холодная модель (cold) соответствует изотермам $T_2 - T_3 = 1050 - 1150$ °C, а горячая модель (hot) — изотермам $T_4 - T_5 = 1250 - 1350$ °C на глубине 1000 км. Цветом обозначены мантийные слои (1, 2, 3): 1 — верхняя мантия (от границы кора-мантия до 240 км), 2 — средняя мантия (240–750 км), 3 — нижняя мантия (750 км — граница ядро — мантия). (a, a') — Al₂O₃, (б, б') — FeO, (в, в') — MgO, (г, г') — SiO₂. Модифицировано по (Kuskov et al., 2019a, 2019b).

как на глубинах 500–750 км V_p уменьшаются, а V_s возрастают (рис. 3а,б). Вариации $V_{p's}$ на фазовом переходе шпинель-гранат, зависящие от содержания Al₂O₃ в петрологической модели (Kuskov, 1995, 1997), и, имеющие положительный градиент и монотонный характер, что отражается на профилях T_{ps} (рис. 6), не в состоянии объяснить резкость

границы на глубинах 240–270 км по (Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и анти-коррелированное поведение скоростей *P-, S-*волн по Gagnepain-Beyneix et al. (2006). Кhan et al. (2007) предположил, что не требуется скачка скорости в средней мантии для согласования сейсмических данных Apollo с однородным составом мантии.

Такое поведение V_p и V_s в модели (Gagnepain-Веупеіх et al., 2006), равно как и повышенные / пониженные концентрации FeO и SiO₂, не поддаются объяснению с петрологических позиций, если верна концепция конвективного магматического океана. Следует обратить внимание на то. что существуют общие области химического состава в верхней и средней мантии, а состав средней мантии может частично перекрываться с составом нижней мантии (рис. 9). Это связано с тем, что при совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных модели состава наследуют характерные особенности поведения скоростей Р-, S-волн в зональной мантии (Kuskov et al., 2019а, 2019b), в частности, повышенное содержание FeO в породе коррелирует с пониженными значениями V_s. Кроме того, в соответствии с концепцией магматического океана гравитационная нестабильность вызвала переворот во время или сразу же после заключительных стадий кристаллизации LMO, что сопровождалось конвективным перемешиванием (Hess, Parmentier, 1995; Boukaré et al., 2018), приводящем к хорошо перемешанным составам и гомогенизации мантии таким образом, что валовое содержание FeO и Mg# сохранялись бы одинаковыми на всех глубинах верхней и средней мантии.

В работе (Dyal et al., 1976) сеть лунных и орбитальных магнитометров использовалась ДЛЯ измерений электропроводности и магнитной проницаемости недр Луны. Неясно, насколько наши численные расчеты и сейсмические модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) согласуются с экспериментами по электромагнитному зондированию Луны, в которых электропроводность оценивалось по зависящим от времени магнитным передаточным функциям между орбитальным спутником Explorer 35 и магнитометрами станций Apollo, расположенных в Океане Бурь, и, на основании которых не исключается существование слоя повышенной проводимости на глубинах >200 км (Dyal et al., 1976; Дайел и др., 1975; Khan et al., 2014), что может быть обусловлено влиянием точечных дефектов в решетке кристаллов в виде форм железа, алюминия или воды (водорода) при высоких температурах, причем отдается предпочтение либо железу (Grimm, 2013), либо формам воды (Karato, 2013) из-за соответствия данным комбинированного термохимического и сейсмического моделирования (Khan et al., 2006b; Кусков, Кронрод, 2009).

Профили проводимости мантии по глубине заметно различаются, поскольку разные исследователи (Khan et al., 2006b, 2014; Долгинов и др., 1975; Dyal et al., 1976; Дайел и др., 1975; Grimm, 2013; Andrews-Hanna et al., 2023) использовали разные

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

сигналы источников (прямое воздействие магнитного поля солнечного ветра, измерения в полости лунного следа или флуктуации хвоста магнитосферы Земли), методологии и предположения. Тем не менее, общие тенденции заключаются в том, что проводимость увеличивается на глубинах ниже 200-400 км. Не прояснило ситуацию и новое исследование (Grimm, 2023), в котором проведен повторный анализ передаточных функций на разных частотах и восстановлен профиль электропроводности в зависимости от глубины. Анализ низкочастотных данных привел к выводу о практически постоянном составе с Mg# около 81, что отлично согласуется с Мg# 83-85 по инверсии электромагнитных данных (Khan et al., 2006а) и нашими результатами 11-14% FeO, Mg# 80-83 в верхней и нижней мантии (рис. 96, б'), что может означать гомогенность состава мантии, обусловленную эффективным конвективным перемешиванием. Напротив, высокочастотные данные (Grimm, 2023) показали более высокую проводимость, что объясняется нереально высокой концентраций железа и низким значением Mg# или высоким содержанием воды на глубинах 200-400 км, что подтверждает данные "Лунохода-2" по электропроводности Луны (Долгинов и др., 1975), а также не противоречит приведенным здесь данным о повышенных концентрациях FeO до 15% в средней мантии (рис. 96, б', табл. 3). С другой стороны, если выделяющаяся вода находится в виде сверхкритической жидкости (Yang, 2012), это может сильно повлиять на последующие измерения проводимости, что подчеркивает ненадежность высокочастотных данных Grimm (2023).

1107

Приходится констатировать, что как сейсмологическая информация, так и данные электромагнитного зондирования не прояснили ситуацию не выявили дополнительных ограничений И на внутреннюю структуру Луны в отношении однородного или стратифицированного состава мантии. По мнению (Lognonné, Johnson, 2007) зона низких скоростей (или отрицательный градиент скорости) допустима, но не является обязательной. В сейсмологическом обзоре (Garcia et al., 2019) авторы приходят к выводу, что четких доказательств существования средней мантии нет. Таким образом, по причине возникшей дихотомии вопрос о химическом составе, структуре и существовании средней зоны мантии Луны остается дискуссионным, поскольку мы не можем доказать более железистый состав средней мантии, а сейсмические и электромагнитные эксперименты не имеют обоснованных доказательств существования зоны пониженных скоростей или повышенной проводимости на глубинах ниже ~250 км.

6. ВОЗМОЖЕН ЛИ КОНСЕНСУС МЕЖДУ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ, ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ И ГЕОЛОГИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ МАНТИИ ЛУНЫ?

При инвертировании геофизических характеристик в химические модели состава Луны основным источником неопределенности, влияющим на распределение главных элементов в мантийных зонах, является интерпретация сейсмограмм различными авторами, поскольку масса и момент инерции Луны определены с беспрецедентной точностью (Williams et al., 2014). Несмотря на одни и те же данные, записанные в 1969–1977 годах четырьмя сейсмическими станциями Apollo, сейсмические модели, опубликованные различными исследователями (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2000, 2007; Lognonné, 2005; Garcia et al., 2019), существенно отличаются по топологической структуре профилей и скоростям *P*-, S-волн, что связано с разной методикой обработки сейсмограмм и разным объемом информации по зарегистрированным сейсмическим событиям. Взаимные противоречия в значениях V_p , V_s в верхней, средней и нижней мантии (рис. 3-5) неизбежно отражаются на реконструкции теплового режима (рис. 6, 7), химического и минерального состава (табл. 3-5, рис. 9).

6.1. Совместная инверсия сейсмических, гравитационных и геохимических данных для определения химического состава Луны

По этой причине в этом разделе мы используем не сейсмические модели, связанные с применением разных априорных ограничений и не лишенные субъективного подхода при решении любой обратной задачи, а наблюденные данные, записанные сейсмометрами Apollo. В качестве таковых использованы оригинальные записи времен пробега 177 Р-волн и 125 S-волн из 59 источников (Lognonné et al., 2003), масса, момент инерции и другие параметры из табл. 2. Согласование селенофизических и сейсмических параметров для девятислойной модели Луны (рис. 2), дифференцированной на оболочки, осуществляется в наиболее полной постановке с помощью байесовского формализма с применением алгоритма MCMC (Khan et al., 2007; Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2022) на основе расчета функции правдоподобия по уравнению (5) в сочетании с расчетами фазовых равновесий в системе NaTiCFMAS в интервале концентраций оксидов (3) и с учетом масс-балансовых соотношений (1). Близкий подход изложен в работе (Khan

et al., 2007), в которой те же самые записи времен пробега (Lognonné et al., 2003) использованы для инверсии сейсмических данных в термины химического состава и температуры на основе метода MCMC.

Отличительная особенность постановки задачи состоит во включении дополнительных геохимических параметров силикатной порции Луны (валовых концентраций FeO и Al₂O₃), которые на основе совокупности имеющихся данных рассматриваются в качестве наблюденных величин, и, которые, наряду с геофизическими наблюденными параметрами, участвуют в расчете функции правдоподобия (Кусков и др., 2023). Вероятностный подход, основываясь на уже известных параметрах (табл. 2), дает возможность предсказывать неизвестные результаты и позволяет дать прогнозные оценки о распределении искомых геофизических и геохимических параметров в мантии.

Исходя из современного уровня знаний (рис. 1. табл. 1), противоречий между концептуальными геохимическими моделями TWM (Taylor, 1982, 1987) и LPUM (Longhi, 2006) и полученными результатами (рис. 9), модели Луны по валовому содержанию оксида алюминия ($C(Al_2O_2)$) можно разделить на два типа (Kronrod et al., 2022; Кусков и др., 2023): модели земного типа $3.5 \le C_{E}(Al_{2}O_{2}) \le$ ≤ 5 мас. % (модели E, Al₂O₃ ~ 1 × BSE) и модели, существенно обогащенные тугоплавкими оксидами $5 \le C_{M}(Al_{2}O_{3}) \le 7$ мас. % (модели M, $Al_{2}O_{3} \sim 1.2$ — 1.4 × BSE) по сравнению с силикатной Землей (4-4.5% Al₂O₂, Taylor, 1987; McDonough, Sun, 1995). Модели с земными значениями CaO и Al₂O₂ обозначены как модели Е (условно Earth-like models), а модели с более высоким содержанием тугоплавких оксидов — как модели М (условно Moon-like models). Концентрации оксида железа для холодных и горячих моделей (рис. 9) находятся в пределах $11 \le C(FeO) \le 14$ мас.%. Из рис. 1 видно, что за исключением оценок (Warren, 2005; Longhi, 2006) валовое содержание C(FeO) в Луне оценивается в этих же пределах. Для обеих Е-, М-моделей средние значения геохимических параметров приняты в качестве априорных (наблюденных) величин при расчете функции правдоподобия (табл. 2):

$$C_{\rm E}({\rm Al}_2{\rm O}_3) = 4.05 \pm 0.36\%, \ C_{\rm M}({\rm Al}_2{\rm O}_3) = 5.91 \pm 0.39\%, \ C_{\rm E,M}({\rm FeO}) = 12.25 \pm 1.33\%.$$
 (9)

Поскольку, как показано выше, существование средней зоны мантии остается дискуссионным, то здесь рассматривается модель двухслойной по химическому составу мантии, подразделенной на два разных резервуара с химической границей на глубине 750 км: дифференцированная верхняя мантия Mantle 1-3 на глубинах 34-750 км и примитивная нижняя мантия Mantle 4 (от 750 км до границы с LVZ). Гистограммы (рис. 9) показывают, что составы верхней и средней мантии могут частично перекрываться в лиапазоне как хололных, так и горячих селенотерм, поскольку процесс эволюции LMO сопровождался конвективным перемешиванием, что привело к изохимическому выравниванию составов в резервуарах верхней и средней мантии ($C_{M1} = C_{M2} = C_{M3}$), в то время как вещество нижней мантии Mantle 4 = BSM (C_{M4}) оставалось в недифференцированном состоянии. Состав нижней мантии $C_{M4} = C(Mantle 4) = BSM (C_{M1,2,3} \neq C_{M4}),$ идентичный составу LMO и отражающий валовый состав BSM. параметром не является и зависит от концентраций оксидов, найденных в вышележащих оболочках. В каждой зоне мантии состав, физические свойства и температура считаются постоянными и равными значениям в некоторых средних точках по глубине в сочетании с естественным требованием отсутствия инверсии плотности. Изменения состава допускаются только на границе кора-мантия и сейсмическом разрыве 750 км; глубина границы между нижней мантией и LVZ является параметром, поэтому толщина слоя Mantle 4 определяется в результате решения обратной задачи (Кусков и др., 2023; Kronrod et al., 2022).

В соответствии с этим будем считать, что неизвестный химический состав верхних слоев мантии, будучи одинаковым $C_{M1} = C_{M2} = C_{M3}$ (*C*(Mantle 1) = C(Mantle 2) = *C*(Mantle 3)), является параметром, то есть изменяется на каждой итерации в расчете. При заданных условиях, состав недифференцированной нижней мантии $C_{M4} = C(Mantle 4) =$ = BSM (где $C_{M4} \neq C_{M1,2,3}$) зависит от концентраций оксидов, найденных в вышележащих оболочках (коре и верхних слоях мантии), и находится из масс-балансовых соотношений (1) с учетом ограничений из табл. 2. Численные эксперименты (Kronrod et al., 2022) показали, что удовлетворительное согласование геохимических и геофизических параметров на основе решения уравнения (5) наблюдается при утроенной ошибке относительно данных по временам пробега сейсмических волн (Lognonné et al., 2003). Пространство параметров опробовано с помощью 21×10⁶ итераций МСМС с десятью параллельными цепочками. Решение для искомых параметров, для которых проявляется нормальное, либо близкое к таковому, распределение, определяется из их апостериорного распределения. Результаты наиболее вероятного распределения геохимических (концентраций оксидов) и геофизических (V_p, V_s, р) параметров в мантии, наилучшим образом удовлетворяющих принятым

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

моделям и априорной информации с учетом неопределенности данных (табл. 2), представлены на рис. 10–12 в диапазоне допустимых селенотерм.

На рис. 10 приведены результаты расчетов геохимических параметров Е/М моделей в химически двухслойной мантии — в дифференцированной верхней оболочке Mantle 1-3 и недифференцированной нижней мантии Mantle 4. Гистограммы в виде сгенерированных случайных композиционных выборок построены в геофизически допустимом диапазоне селенотерм $T_1 - T_5$, соответствующих температурам на средних глубинах мантийных резервуаров, — от холодных T_1 - T_2 , промежуточных T_3 - T_4 и до горячих селенотерм T_5 (рис. 8, 10). При оценке влияния температуры на химический состав следует иметь в виду, что горячие селенотермы в верхней мантии и холодные селенотермы в нижней мантии маловероятны. На рис. 11 и 12 приведены вероятностные распределения геохимических параметров Е/М моделей вдоль селенотерм Т₄ и Т₄ и проиллюстрировано влияние состава на физические свойства верхней и нижней мантии Луны.

6.2. Геохимические особенности E/M модельных классов

В поведении геохимических параметров, отраженных на каждой панели рис. 10-12, прослеживаются общие закономерности. Содержания оксидов довольно устойчивы в слоях Mantle 1-3 и Mantle 4 с некоторым понижением концентрации (C) закисного железа и повышением оксидов магния и алюминия с возрастанием температуры (рис. 10). Для Е-моделей наблюдаются отклонения $C(Al_2O_2)$ от нормального распределения при $T > T_{A} \sim 1200 - 1250$ °C в слое Mantle 4 (рис. 10), что, по-видимому, определяет верхнюю границу температуры. Содержания MgO в слоях составляют 23-29% для Е/М моделей (рис. 11, 12), что меньше, чем в инверсиях (Kronrod, Kuskov, 2011; Khan et al., 2007), но больше, нежели в (Lognonné et al., 2003). Все удачные модели в обеих мантийных зонах находятся в узком интервале значений 10.8–13.3% FeO (Mg# 79-81), что соответствует нашим результатам на рис. 9, согласуется с геофизическими инверсиями (Buck, Toksoz, 1980; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006a, 2006b) и геохимическими определениями (O'Neill, 1991; Wanke, Dreibus, 1986) но вступает в противоречие с (Longhi, 2006).

Во-вторых, для обеих моделей наблюдается повышение концентраций Al_2O_3 с повышением температуры от T_1 до T_5 (рис. 10), причем $C(Al_2O_3)$ в слое Mantle 4 (= BSM) выше, нежели в слое Mantle 1–3 (рис. 11–12), что не исключает разный химический состав в слоях. Возможно, похожая проблема существует и для Земли. Считается, что мантия Земли имеет гомогенный состав с содержанием $Al_2O_3 \sim 3.7 - 4.5\%$ (табл. 1). Репрезентативность такого предположения неясна, поскольку в геофизических моделях, основанных на глобальной инверсии сейсмических и геодезических данных, предполагаются разные концентрации основных оксидов в мантии Земли, в том числе с более высоким содержанием тугоплавких оксидов Al_2O_3 и CaO в нижней мантии (Khan et al., 2008).

В-третьих, из результатов инверсии следует, что для обоих классов E/M моделей содержание SiO₂ в слоях Mantle 1–3 и Mantle 4 (= BSM) составляет 50–52% (рис. 10–12), что противоречит большинству прямолинейных геохимических определений (44–46% SiO₂), предполагающих идентичные распространенности SiO₂ в Луне и Земле (табл. 1). Следует заметить, что содержание SiO₂ в земной мантии известно с точностью до 10%, причем оценка относится к изохимической модели состава мантии или точнее к верхней мантии, в то время как содержание SiO_2 в нижней мантии (на глубинах более 650 км) может отличаться от верхней (Kaminsky, 2012). Добавим, что в марсианской мантии $C(SiO_2)$ оценивается на таком же уровне, как в земной мантии и Луне (табл. 1), что не представляется столь очевидным в связи с уникальными условиями формирования планет земной группы.

Влияние состава и температуры на скорости P-, *S*-волн и плотность E-, М-моделей. На рис. 11, 12 проиллюстрировано влияние состава и температуры (вдоль селенотерм T_3 и T_4) на физические свойства мантии. Из гистограмм видно, что скорости P-волн в нижней мантии выше, чем в дифференцированных слоях верхней мантии. Скорости *S*-волн ведут себя более консервативно, оставаясь практически постоянными во всех четырех слоях



Рис. 10. Апостериорное распределение концентраций оксидов Al_2O_3 , FeO, MgO, SiO₂ для E-, М-моделей в интервале профилей T_1-T_5 в мантии Луны. Mantle 1-3 — верхняя мантия на глубинах от границы кора-мантия до ~750 км, Mantle 4 (= BSM) — недифференцированная нижняя мантия от 750 км до границы с зоной пониженной вязкости/ скорости. Термический режим показан цветом: от синего (холодные селенотермы) до коричневого (горячие селенотермы), на глубине 1000 км температура изменяется от 950 °C (синий цвет) до 1350 °C (коричневый цвет). Модифицировано по Kronrod et al. (2022).



Рис. 11. Гистограммы вероятностного распределения концентраций оксидов и геофизических параметров (скорости *P*-, *S*-волн и плотность) для Е/М моделей вдоль селенотермы T_3 в двухслойной по химическому составу мантии Луны. Mantle 1–3 — верхняя мантия с границами на глубинах 34 км (граница кора-мантия), 250, 500 и 750 км, Mantle 4 (= BSM) — примитивная нижняя мантия в диапазоне глубин от 750 км до границы с LVZ.



Рис. 12. Гистограммы вероятностного распределения концентраций оксидов и геофизических параметров (скорости *P*-, *S*-волн и плотность) для Е/М моделей вдоль селенотермы *T*₄ в двухслойной по химическому составу мантии Луны. Остальные обозначения см. на рис. 11.

мантии (4.4-4.5 км/с). В верхней части мантии (50-500 км) скорости Р-волн молелей Е и М хорошо согласуются с сейсмическими данными (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и моделью M2 (Garcia et al., 2019), в то время как на глубинах 500-750 км они выше, чем V_p по (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), но близки к инверсиям Garcia et al. (2019). Фазовые переходы на H > 500 км не обнаружены. В слоях Mantle-3 (500-750 км) и Mantle-4 (750 км — LVZ) значения скоростей P-. S-волн перекрываются для обеих моделей. На H > 500-750 км существует заметный разброс скоростей Р-, S-волн среди геофизических моделей (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Bevneix et al., 2006: Garcia et al., 2019), что затрудняет сопоставление с Е/М моделями. Плотность в мантии немного увеличивается с ростом давления. Увеличение C(FeO) и уменьшение $C(Al_{2}O_{2})$ в модели приводит к уменьшению скоростей, но может компенсировать изменение плотности, что отчетливо проявляется при сравнении плотности в слоях Mantle-1, Mantle-2, Mantle-3 и Mantle-4 (рис. 11, 12).

6.3. Сравнительный анализ минерального состава, скоростей упругих волн и плотности геофизических E/M и геохимических LPUM/TWM моделей

Результаты расчетов и литературные данные выявляют заметные разногласия в геохимико-геофизических моделях лунной мантии. Для выяснения сущностной стороны этой проблемы проведем сопоставление скоростей *P-, S*-волн и плотности геофизических Е-, М-моделей и концептуальных геохимических моделей LPUM (Longhi, 2006) и TWM (Taylor, 1982, 1987) с независимыми сейсмическими данными, не участвующими в инверсии. В качестве таковых по данным Apollo приняты модели внутренней структуры Луны (см. раздел 3.1. *Сейсмические модели*), недавно предложенные

Таблица 6. Модели химического состава мантии Луны

в работе международной группы сейсмологов (Garcia et al., 2019). Обновленные модели G19_M1, G19_M2 и G19_M3 (рис. 5, 13) приняты в качестве референц-моделей.

1113

Петрологические модели и расчет сейсмических скоростей. Как отмечалось выше, модели LPUM/ ТWM с земным содержанием SiO₂, разными значениями Mg# и с концентрациями Ål₂O₂ и FeO, отличающимися в 1.5 раза, представляют собой два предельных класса наиболее популярных геохимических моделей, на которых основаны петрологические эксперименты последних лет по кристаллизации LMO (например, Elardo et al., 2011; Schmidt, Kraettli, 2022). Эксперименты решают прямую задачу по определению минералогии LMO по уже заданному валовому составу, но не дают возможности установить, какой из них соответствует реальному составу мантии. Такая информация может быть получена посредством расчета физических свойств фазовых ассоциаций и их сравнения с сейсмическими моделями. В табл. 6 приведен состав моделей. Расчеты минерального состава, скоростей Р-, S-волн и плотности приведены в табл. 7 и на рис. 13 вдоль селенотермы T_4 , которая является промежуточной между холодными и горячими селенотермами (рис. 8), и не должна приводить к инверсии плотности; для этого профиля приняты градиенты температуры 0.763 °С/км (34-750 км), 0.5°С/км (750-1000 км) и 0.4°С/км (1000-1200 км) в соответствии с (Kuskov et al., 2019a).

Химический состав. В связи с тем, что значения концентраций основных оксидов в мантийных слоях в значительной степени перекрываются в диапазоне холодных и горячих селенотерм (рис. 9–12), а сейсмические данные Apollo не позволяют различить гомогенную или стратифицированную структуру мантии (Lognonné, Johnson, 2007; Garcia et al., 2019) рассмотрим однородные

Состав Модель	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	Mg#
LPUM (Longhi, 2006)	38.55	7.67	3.96	3.20	46.40	0.05	0.17	90.0
TWM (Taylor, 1982)	33.0	11.00	6.15	4.60	44.85	0.09	0.31	84.0
E-модели E_(Mantle 1-3)	30.00	13.00	3.00	2.40	51.35	0.05	0.20	80.4
М-модели M_(Mantle 1-3)	27.00	12.50	5.00	4.00	51.25	0.05	0.20	79.4
BSE (McDonough, Sun, 1995)	38.06	8.14	4.52	3.52	45.20	0.36	0.20	89.0

в химическом отношении слои, обозначенные как модели E_(Mantle 1–3) и M_(Mantle 1–3), спектр составов и физических свойств которых приведен на рис. 10–12, а один из характерных примеров приведен в табл. 6 в сравнении с BSE (McDonough, Sun, 1995). Е/М-модели имеют более низкие концентрации MgO и более высокие концентрации SiO₂ по сравнению с изохимическими моделями TWM и LPUM и заметно отличаются от них, равно как и от BSE, по содержанию FeO, Al₂O₃, CaO.

Фазовый состав. Модели Е/М и ТWM/LPUM, разные по химическому составу (табл. 6), отличаются и по пропорциям минеральных фаз, содержащих *Opx, Cpx, Ol, Ilm* \pm *Sp,* \pm *Gar* (табл. 7). Плагиоклаз стабилен при низких давлениях (< 3 кбар) и высоких температурах (\geq 500 °C), что соответствует (Johnson et al., 2021; Nazarov et al., 2011; Wittmann et al., 2018). При повышенных давлениях плагиоклаз замещается *Cpx*. Шпинель исчезает с появлением граната при ~13 кбар в моделях Е/М и ТWM, в то время как гранат отсутствует в модели LPUM. Увеличение концентрации Al₂O₃ в модели приводит к возрастанию доли граната по отношению к *Sp* + *Opx*.

Наиболее вероятные решения совокупности геофизических данных методом МСМС приводят к оливин-пироксенитовому (> 80 мол. % ортопироксен + клинопироксен) составу верхней мантии на глубинах до ~250 км (табл. 7), что находит подтверждение в работах международного сообщества сейсмологов и геофизиков (Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2006a, 2006b). В обзоре (Wieczorek et al., 2006) отмечается, что область источника морских базальтов должна отвечать гарцбургитовому, а не лерцолитовому составу. Увеличение $C(Al_2O_3)$ в мантии приводит к увеличению доли граната с глубиной по отношению к шпинели и ортопироксену с минеральным составом, близким к Py₇₀Alm₂₃Gr₇, достигающей порядка 10-15 мас. %. В ряде петрологических исследований предполагается существование граната, образовавшегося при плавлении в глубокой мантии (Neal, 2001; Draper et al., 2006; Barr, Grove, 2013). Физико-химические эксперименты (Elardo et al., 2011) показали, что гранат не приближается к ликвидусу при любом валовом составе Луны. Это означает, что глобальный океан магмы не в состоянии производить гранат в кумулятивной последовательности путем фракционной кристаллизации и, следовательно, присутствие граната в глубоких недрах, по-видимому, подразумевает более мелкий LMO и подстилающую недифференцированную гранат-содержащую мантию. С другой стороны, термодинамические расчеты, петрологические и ультразвуковые эксперименты при лунных Р-Т параметрах (Johnson et al., 2021; Jing et al., 2022;

Wood et al., 2024) показывают, что гранат кристаллизуется в глубокой мантии на заключительных стадиях кристаллизации LMO. Это позволяет квалифицировать гранат как один из основных минералов первичной нижней мантии. Гранат становится важной алюминий-содержащей фазой, контролирующей физические свойства мантии, поскольку при заданных параметрах (табл. 2) решение задачи настраивается в основном за счет изменения $C(Al_2O_3)$ в петрологической модели при почти постоянных концентрациях закисного железа.

Физические характеристики. На рис. 11, 12 приведены гистограммы распределения физических свойств Е/М моделей для селенотерм T_3 и T_4 , а на рис. 13 их выборка для моделей Е_(Mantle 1–3) и М_(Mantle 1–3), наряду с ТWМ и LPUM, вдоль селенотермы T_4 в сопоставлении с референц-моделями G19_M1/M2/M3 (Garcia et al., 2019). На глубинах >150 км для моделей Е/М, TWM/LPUM, равно как и для G19_M3, наблюдаются небольшие положительные изменения в значениях V_p , V_s и р вдоль фазового перехода Sp-Gar в зависимости от $C(Al_2O_3)$ в модели (табл. 6).

В верхней мантии до ~500 км значения V_p, V_c для E/M-моделей, независимо от $C(Al_2O_3)$, хорошо согласуются со скоростными моделями Garcia et al. (2019). Невозможно отдать предпочтение одной из них в отношении тугоплавких оксидов. Оба класса моделей отражают скоростные свойства обогащенной SiO₂ (~50 мас. %) оливин- пироксенитовой мантии (табл. 6), преобладающим минералом которой является low-Ca-Opx (72-74 мол. %) (табл. 7). На глубинах >750 км скорости *P*-, S-волн Ol-Opx-Cpx-Gar-Ilm фазовых ассоциаций Е/М-моделей плохо согласуются с G19_M1/M2/ M3 (рис. 13) из-за неустойчивости моделей Garcia et al. (2019), в которых проявляется сильный разброс скоростей *P*-, *S*-волн. Как отмечают Garcia et al. (2019), заметная разница между М1/М2 и М3 предполагает разрешающую способность сейсмических данных лишь до 600 км.

Для Е/М моделей скорости *P*-волн немного возрастают, в то время как скорости *S*-волн практически постоянны или слабо уменьшаются с глубиной (рис. 13) в соответствии с гистограммами на рис. 11, 12. ТWМ и LPUM модели с ~45 мас. SiO_2 , основным минералом которых является оливин (табл. 7), имеют более высокие скорости по сравнению с Е/М и G19_M1/M2/M3 моделями (рис. 13). Форстеритовая составляющая оливина имеет также и более высокие значения модулей сжатия и сдвига по сравнению с энстатитовым конечным членом в пироксенах при почти одинаковой плотности форстерита и энстатита (Anderson et

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1115

Модель Состав	Е-модели E(Mantle 1–3)	М-модели M(Mantle 1-3)	LPUM	TWM					
0.83 ГПа / 600 °С (~150 км)									
Ol	11.0 (Fo ₈₂)	3.2 (Fo ₈₂)	39.4 (Fo ₉₂)	32.2 (Fo ₈₈)					
Opx	74.0	70.6	36.8	30.5					
Срх	12.8	22.1	19.9	30.8					
Sp	1.9	3.8	3.6	6.0					
Gar	0	0	0	0					
Ilm	0.3	0.3	0.3	0.5					
ρ, г/см ³	3.349	3.357	3.294	3.355					
<i>V</i> _P , км/с	7.70	7.69	8.02	7.93					
<i>V</i> _s , км/с	4.437	4.432	4.600	4.510					
К _s , ГПа	110.5	110.8	118.9	120.0					
<i>G</i> , ГПа	65.9	65.9	69.6	68.3					
1.35 ГПа / 675 °С (~250 км)									
Ol	13.6 (Fo ₈₂)	7.9 (Fo ₈₄)	39.8 (Fo ₉₂)	46.8 (Fo ₈₉)					
Opx	72.1	65.5	34.9	11.3					
Срх	12.0	22.0	21.9	33.9					
Sp	0	0	3.1	0					
Gar	2.0	4.3	0	7.4					
Ilm	0.3	0.3	0.3	0.6					
ρ, г/см ³	3.372	3.399	3.299	3.411					
<i>V</i> _р , км/с	7.78	7.84	8.03	8.12					
<i>V</i> _s , км/с	4.46	4.48	4.58	4.58					
<i>K</i> _s , ГПа	114.5	117.6	120.2	129.5					
<i>G</i> , ГПа	67.0	68.4	69.4	71.4					
3.40 ГПа / 1060 °С (~750 км)									
Ol	13.8 (Fo ₈₂)	8.0 (Fo ₈₃)	48.8 (Fo ₉₂)	47.7 (Fo ₈₈)					
Opx	74.9	65.5	21.2	1.3					
Срх	8.5	21.2	25.2	42.2					
Sp	0	0	0	0					
Gar	2.5	5.0	4.5	8.2					
Ilm	0.3	0.3	0.3	0.6					
ρ, г/см ³	3.388	3.416	3.339	3.424					
<i>V_p</i> , км/с	7.86	7.92	8.18	8.17					
V _s , км/с	4.42	4.44	4.57	4.52					
<i>K</i> _s , ГПа	121.0	124.4	130.7	135.7					
<i>G</i> , ГПа	66.0	67.4	69.7	69.9					

Таблица 7. Сопоставление минерального состава (мол. %) и физических свойств геофизических E/M и геохимических LPUM/TWM моделей для температурного профиля T_4



Рис. 13. Профили V_p (a) V_s (b) и плотности (b) в мантии Луны для композиционных моделей E (E_Mantle 1–3) и M (M_Mantle 1–3), TWM и LPUM вдоль температурного профиля T_4 в сопоставлении с референц-моделями G19_M1/M2/M3 (Garcia et al., 2019): M1 (пунктирная синяя линия), M2 (штрих-пунктирная зеленая линия), M3 (штрих-пунктир-пунктирная оранжевая линия). Жирная красная линия — модель GB06 (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Штрих-пунктирная черная линия — модель W11 (Weber et al., 2011). Модифицировано по (Кусков и др., 2023).

al., 1991, 1992). Скорости *P-, S*-волн геохимических моделей TWM и LPUM с большим количеством высокоскоростного оливина в фазовых ассоциациях по сравнению с Е/М-моделями (табл. 7) выходят за пределы референц-моделей Garcia et al.

(2019), что, вероятно, исключает оливин в качестве существенной составляющей верхней мантии. Изменение температуры на ± 100 °C не влияет на это утверждение, как это следует из сравнения химического состава и физических свойств

на рис. 11 и 12. Напротив, пироксен-содержащие E/M-модели с более высоким содержанием SiO₂ (~50%) попадают в диапазон скоростных структур моделей M1/M2/M3 и соответствуют спектральным данным лунных пород ударных бассейнов, в которых обнаружено преобладающее содержание пироксенов с низким содержанием кальция (Hu et al., 2019; Lemelin et al., 2019; Moriarty et al., 2021a, 2021b; Yamamoto et al., 2023).

На глубинах около 250 км более фертильная модель ТWM содержит значительное количество граната, а в составе фазовой ассоциации LPUM граната нет (табл. 7). На H > 250 км одновременное увеличение C(FeO) и $C(Al_2O_3)$ в TWM по сравнению с LPUM практически компенсирует значения V_p (рис. 13а), но приводит к небольшим различиям в V_s (рис. 13б) за счет снижения модуля сдвига железосодержащих минералов и к значительному увеличению плотности (рис. 13в). Фертилизация сопровождается возрастанием количества граната и понижением доли ортопироксена с глубиной. В нижней мантии содержание граната может достигать 4.5 мол. % $Py_{80}Alm_{14}Gr_6$ для LPUM и 8 мол. % $Py_{74}Alm_{20}Gr_6$ для TWM (табл. 7).

Референц-модели (Garcia et al., 2019) дают определенные ограничения на плотность до глубин около 1200 км, ниже которых плотность G19 M3 уменьшается — трудно объяснимый результат (рис. 13в) даже в предположении существования зоны пониженной вязкости/скорости. Плотности E/M моделей хорошо согласуются с моделью Weber et al. (2011) на глубинах 300-1200 км и попадают в диапазон плотности моделей G19 M2 G19 M3 до глубин порядка 500-600 км. Плотность возрастает с появлением граната (табл. 7), плотность которого выше плотности Ol-Px смесей. Напротив, класс земле-подобных моделей типа LPUM с плотностью минеральных фаз более низкой, нежели E/M и TWM, не соответствует геофизическим инверсиям G19 M2/M3.

Результаты расчетов (рис. 11–13, табл. 7) выявляют нетривиальную зависимость физических свойств (V_p , V_s , ρ) от химического состава и минералогии мантийных пород. Так, например, значения V_p , V_s и плотности Е-модели в слое Mantle 1 выше, нежели в М-модели, в то время как значения V_p , V_s и плотности Е-модели в слое Mantle 4 ниже, чем в М-модели, что отчетливо видно на рис. 11 и 12, а также на рис. 13а,б,в. Это связано со сложным влиянием концентраций оксидов, особенно FeO и Al₂O₃, на физические свойства оливин-пироксен-шпинелевых и оливин-пироксен-гранатовых смесей за счет изменения соотношения фаз с глубиной при шпинель-гранатовом переходе, когда происходит уменьшение доли

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

ортопироксена и увеличение пропорции граната, имеющего более высокие значения модулей сжатия и сдвига и плотности относительно низкобарных фаз (табл. 7).

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Сходство и различия геохимических и геофизических моделей Луны

Как следует из предыдущего материала, существуют фундаментальные противоречия в моделях химического состава Луны. Оценки состава основаны либо на геохимических анализах образцов лунных пород, взятых с поверхности и не отражаюших глубинное вешество, и хондритовых элементных отношениях, заметно различающихся среди метеоритов (Wanke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Warren, 2005; Longhi, 2006; Taylor et al., 2006; Фегли, Пальме, 1991; Dauphas et al., 2014), либо на совместной инверсии гравитационных и сейсмических данных (Khan et al., 2000, 2002, 2007, 2014; Buck, Toksoz, 1980; Hood, Jones, 1987; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kronrod, Kuskov, 2011; Kuskov et al., 2019a,b, 2023; Kronrod et al., 2022). Главное преимущество геофизического подхода заключается в том, что он опирается на основной источник информации о физическом состоянии глубоких недр Луны — сейсмические эксперименты экспедиций Apollo, что в сочетании с методами термодинамики и физики минералов позволяет определить изменения химии и минералогии фазовых ассоциаций с глубиной (давлением). Основные противоречия геохимических и геофизических моделей Луны связаны с оценкой концентраций закисного железа, кремнезема и тугоплавких оксидов. Ниже, обсуждаются апостериорные модели химического состава мантии, основанные на результатах инверсии (рис. 9–12).

FeO, Mg#. Из основных оксидов, слагающих космическое вещество, распространенность FeO находится в самых широких пределах, варьируя от практически нулевых значений для восстановленных энстатитовых хондритов, до 8% для Земли, 8-14% для Луны, 14-18% для Марса и вплоть до 30% в окисленных типах углистых хондритов (Jarosewich, 1990; Khan et al., 2022; Taylor, 1987; McDonough, Sun, 1995; Yoshizaki, McDonough, 2020). Оценки концентраций FeO и магнезиального числа Mg# или молярного отношения MgO/(MgO + FeO) плохо поддаются определениям по морским базальтам (Warren, 2005) из-за малой доли последних и из-за дифференциации Луны с образованием магматического океана (Jones, Palme, 2000). В обширной работе (Warren, 2005) на основе синтеза литературных

данных по образцам лунных пород и метеоритов, хондритовых отношений Mg/Th, Mg/Si и оценок MgO/FeO = 3.4–4.4 распространенности оксидов оцениваются на уровне 8-9% FeO и 35-36% MgO; величина Mg# 87-91, по существу, такая же, как и у Земли. Эти определения нашли поддержку в модели LPUM (Longhi, 2006), но не согласуются с результатами настоящей работы, петролого-геохимическими оценками (Wanke, Dreibus, 1986; Ringwood, 1977; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Snyder et al., 1992; Taylor et al., 2006), геофизическими инверсиями (Buck, Toksoz, 1980; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006a, 2006b; Grimm, 2023) и геологическими наблюдениями (Ivanov et al., 2018). Обратим внимание, что уже первые модельно-независимые в геохимическом отношении ограничения на состав силикатной порции Луны (табл. 3, 4), основанные на ранних сейсмических работах, привели к оценкам содержания закисного железа на уровне 11-12% FeO (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998а), впоследствии подтвержденным новыми данными.

Один из основных выводов, который можно сделать из результатов инверсии как для холодных и горячих моделей (рис. 9), так и для обеих Е/М-моделей (рис. 10-12) состоит в том, что C(FeO) ~ 11-13% и значения Мg# 79-81, слабо зависящие от термального состояния, достаточно стабильны во всех зонах мантии, что обусловлено условиями сохранения массы и момента инерции и сейсмическимиданными(табл.2), атакже космохимическими условиями. Валентное состояние железа и содержание FeO в лунной мантии обусловлено как степенью окисления солнечной туманности, в которой железо, конденсируясь в виде металла, вступало в реакции с охлаждающимся газом, превращаясь частично в FeS и компонент FeO ферромагнезиальных силикатов (Lodders, 2003), так и конкретными условиями формирования Луны. Кроме того, Fe²⁺, преимущественно входит в структуры основных минералов мантии — оливина и ортопироксена, в то время как присутствие трехвалентного железа в лунных породах не обнаружено (Gu et al., 2023). Добавим также, что скоростные и плотностные вариации при изменении содержания FeO имеют разнонаправленный характер: повышение C(FeO) в породе увеличивает ее плотность, но приводит к уменьшению V_p и V_s . Оба этих фактора следуют из термодинамики и физики минералов. Лунные значения FeO и Mg# для E/M-моделей резко отличаются от таковых для BSE, что указывает на принципиальные различия в геохимии силикатных оболочек Земли и ее спутника.

Schwinger, Breuer (2022), рассмотрев разное термальное состояние лунных недр, нашли, что содержание FeO в BSM находится в пределах 8–11% для холодных селенотерм по (Kuskov, Kronrod, 1998a) и 9.4-12.7% для горячих селенотерм по (Laneuville et al., 2013). Узкий интервал C(FeO) = 11-13%, вытекающий из наших результатов (рис. 10-12), хорошо согласуется с геофизическими инверсиями (Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006a, 2006b), данными фото-геологического анализа северной части бассейна Южный полюс-Эйткен древнейшие материалы дна которого содержат 11-14.5% FeO (Ivanov et al., 2018), но заметно отличается от петролого-геохимических и космохимических оценок BSM, показывающих широкий разброс от 7.6% до 13-14% FeO (табл. 1). Величина Mg# 79-81 хорошо согласуется с геофизическими инверсиями (Buck, Toksoz, 1980; Khan et al., 2006а, 2006b), но несколько больше, чем в моделях Луны, полученных из сейсмических и электромагнитных данных Mg# 75-80 (Lognonné et al., 2003; Grimm, 2013), и существенно ниже Mg# 87-88 (Warren, 2005) и Mg# 85 (Dauphas et al., 2014).

Мы полагаем, что вывод об обогащении силикатной порции Луны закисным железом 11-13% FeO (*C*(FeO)_{вSM} ~ $1.5 \times$ BSE, Mg# 79–81) по отношению к пиролитовой мантии Земли является достаточно обоснованным.

Al₂O₃ / CaO дихотомия. Широко распространено мнение, что все тугоплавкие литофильные элементы, имеющие соответствующие температуры конденсации в солнечной туманности, в том числе Al_2O_3 , CaO, Th, находятся в планетных телах в хондритовых или около хондритовых пропорциях, причем в результате фракционирования в магматическом океане Al₂O₂, CaO и Th должны быть сконцентрированы в анортозитовой коре (Taylor et al., 2006; Warren, 2005). При этом, следует иметь в виду, что условия равновесия в газе солнечного состава при низких давлениях (Lodders, 2003) на много порядков отличаются от Р-Т условий протолунного диска (Canup et al., 2023). Отношение Al₂O₂/Th используется в качестве основного индикатора для оценки распространенности Al₂O₂ и СаО в Луне в сочетании с расплывчатыми предположениями о толщине мегареголита, коровых слоев. их плотности и составе. а также вариаций изменения Th на поверхности (Zhang, Liu, 2024) и с глубиной (Taylor, Wieczorek, 2014). Проблема заключается в том, что консенсусное мнение о концентрации тория в коре отсутствуют, а имеющиеся оценки сильно отличаются друг от друга (O'Neill, 1991; Jolliff et al., 2000; Taylor et al., 2006; Warren, 2005; Wei et al., 2023; Zhang, Liu, 2024), что приводит к существенному различию в значениях распространенности Al₂O₃ в Луне (табл. 1).

Анализы первых образцов из Моря Спокойствия показали их обеднение летучими и сидерофиль-

ными элементами и обогащение тугоплавкими элементами по сравнению с земными базальтами (Taylor, 1987); согласно Taylor et al. (2006), Moon/ Earth $(Al_2O_2) = 1.5$, Moon/Earth (Th) = 1.5. Ha этом основании в сочетании с локальными измерениями поверхностного теплового потока Apollo 15, 17. орбитальными данными о содержании Th и предполагаемой толщиной коры (Langseth et al., 1976; Keihm, Langseth, 1977) было сделано предположение об обогащении Луны Al₂O₂ (5-6%) по сравнению с мантией Земли (модель TWM, Taylor, 1982, 1987; Taylor, Jakes, 1977), позже подтвержденное инверсией сейсмических и геофизических данных в модели химического состава (Buck, Toksoz, 1980; Nakamura, 1983; Hood, Jones, 1987; Mueller et al., 1988; Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a).

Впоследствии, на основе петрологических экспериментов, оценок толщины и состава коры, и масс-балансовых соотношений было высказано противоположное мнение (Longhi, 2006), согласно которому измерения поверхностного теплового потока и концентраций урана и тория были сделаны в аномальной области вдоль границ РКТ (Procellarum Kreep Terrane), и по этой причине не отражают средние значения для Луны в целом (Warren, Rasmussen, 1987; Zhang et al., 2023), а обогащенная Al₂O₂ мантия не удовлетворяет ограничениям в области источника зеленых стекол; валовый состав Луны был определен на уровне 4% Al₂O₂, аналогично верхней мантии Земли — модель LPUM (Longhi, 2006), что близко к последующим оценкам (Taylor, Wieczorek, 2014), основанным на геодезических наблюдениях миссии GRAIL и пропорциях пироксена и оливина в мантии. Наиболее популярные в геохимической литературе модели TWM и LPUM не достигли консенсуса изза различия в содержаниях Al_2O_3 и FeO в 1.5 раза.

Дихотомия в отношении распространенности тугоплавких элементов сохраняется до сих пор (табл. 1). Содержание Al₂O₂ составляет 4-5% в холодных моделях (рис. 9) и моделях Е (рис. 10-12), что согласуется с рядом геохимических и геофизических оценок 3.7-4.4% Al₂O₂ (Ringwood, 1977; O'Neill, 1991; Longhi, 2006; Khan et al., 2007; Kronrod, Kuskov, 2011; Dauphas et al., 2014) и сопоставимо с 4–4.5% Al₂O₂ для BSE (McDonough, Sun, 1995; Dauphas et al., 2014). Напротив, содержание Al₂O₂ составляет 5–6% в горячих моделях (рис. 9) и моделях М (рис. 10–12), которые существенно обогащены Al₂O₂ по сравнению с BSE и хондритами, и близки к другим оценкам Al_2O_2 как по геохимическим (Morgan et al., 1978; Taylor, 1987; Snyder et al., 1992; Taylor et al., 2006), так и геофизическим определениям (Hood, Jones, 1987; Kuskov, Kronrod, 1998a, 1998b; Buck, Toksoz, 1980; Lognonné et al., 2003). Используя хондритовое соотношение CaO/

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

 $Al_2O_3 \sim 0.8$, получаем содержание CaO ~ 3.2–4% для моделей Е и 4–5% для моделей М. В работе (Wu et al., 2020) по измерениям изотопного состава кальция в лунных метеоритах содержание CaO оценивается в 4.3–6.5% для BSM, что соответствует моделям М, но выше, чем для моделей Е и BSE ~ 3.5% (McDonough, Sun, 1995).

Первые определения состава силикатной порции Луны (табл. 3, 4), основанные на результатах Apollo, привели к оценкам содержания оксида алюминия на уровне 2-2.5% в верхней и 6% в нижней мантии (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998a). Из рис. 9-12 также следует увеличение содержания Al₂O₂ в мантии с повышением температуры и давления (глубины). Вероятные вариации $C(Al_{2}O_{2})$ в слоях мантии возрастают в диапазоне селенотерм $T_1 - T_5$ от 2.5-5% для моделей Е до 4-6% для моделей М. Высокие концентрации СаО и Al₂O₂ соответствуют геохимическим моделям Луны, обогащенным тугоплавкими оксидами (Morgan et al., 1978; Wanke, Dreibus, 1986; Snyder et al., 1992; Taylor, 1987; Taylor et al., 2006), но противоречат хондритовым содержаниям (Дьяконова и др., 1979; Jarosewich, 1990; Додд, 1986) и земле-подобным моделям Луны, имеющим пиролитовые концентрации CaO и Al₂O₃ (Ringwood, 1977; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Warren, 2005; Dauphas et al., 2014). Обращение селенофизических и сейсмических данных также не позволяет получить однозначные выводы в отношении содержания оксида алюминия — 4–6% Al₂O₂ (Khan et al., 2006a, 2006b; Kronrod, Kuskov, 2011; Lognonné et al., 2003; Kuskov et al., 2019a, 2019b; Kronrod et al., 2022), которые часто вступают в противоречие с геохимическими данными (рис. 1, табл. 1).

В связи с тем, что содержания Al₂O₂ не могут быть надежно определены из совокупности геофизических параметров (табл. 2), уравнений состояния минералов и зависят от термического режима на существующем уровне знаний, можно лишь высказать предположение, что для холодных моделей и моделей Е распространенность оксида алюминия в Луне составляет $(Al_2O_3)_{bulk} \sim 0.9 - 1.1 \times BSE$, а для горячих моделей и моделей $M - (Al_2O_3)_{hulk}$ ~ ~ 1.2 – 1.4 × BSE (рис. 9–12). Из постановки задачи следует, что главное различие Е- и М-моделей состоит в разных содержаниях Al₂O₃, что отчетливо проявляется в виде нормального распределения на гистограммах (рис. 11 и 12), из которых, однако, нельзя сделать столь же очевидного вывода в отношении распределения Al₂O₃ с глубиной. Верхняя и нижняя части мантии могут рассматриваться как гомогенные, так и гетерогенные резервуары и, следовательно, мантия Луны может быть однородна или стратифицирована по содержанию Al₂O₂. Рациональное объяснение дихотомии по Al₂O₂

может состоять в том, что разрешающая способность сейсмических событий (Lognonné, Johnson, 2007; Nunn et al., 2020; Garcia et al., 2019), особенно на глубинах нижней мантии, недостаточна для получения надежных оценок содержания Al₂O₂ в Луне. Заметим. что в этом отношении Луна не уникальна. Точно такая же дихотомия существует в оценках содержания тугоплавких оксидов в силикатных оболочках Земли (3% Al₂O₂ (Khan et al., 2008) против 4.5% Al₂O₂ (McDonough, Sun, 1995) и Mapca (2.5% Al₂O₂ (Khan, Connolly, 2008) против 3.6% Al₂O₃ (Yoshizaki, McDonough, 2020). Интересно отметить, что содержание тугоплавких элементов в марсианской мантии оценивается на уровне 2.2-2.9% для CaO и 2.5-3.6% для Al₂O₂, что соответствует (Al₂O₃)_{bulk} (Mapc) ~ $0.55-0.8 \times \text{BSE}$ (Khan, Connolly, 2008; Khan et al., 2022; Taylor, 2013; Yoshizaki, McDonough, 2020), которое меньше, нежели для Луны (табл. 1).

Что остается неясным? Содержание SiO₂. Согласно большинству геохимических оценок, распространенность SiO, в Луне составляет 44-46%; геофизические инверсии оценивают распространенность SiO, на уровне 46–53% (табл. 1). В работе (Warren, 2005), основанной на хондритовых отношениях Mg/Si, MgO/FeO, MgO/Th, обладающих существенной неопределенностью, концентрация кремнезема составляет 46–48%. Среди работ, посвященных составу мантии Марса, распространенность SiO, оценивается на уровне 44–46% SiO, (Khan, Connolly, 2008; Khan et al., 2022; Taylor, 2013; Yoshizaki, McDonough, 2020), что идентично составу силикатных оболочек как Земли, так и Луны, что представляется не очевидным, учитывая разные условия формирования этих небесных тел. Заметим при этом, что распространенность SiO₂ в верхней мантии Земли, основанная главным образом на изучении ксенолитов, продуктов плавления мантии и метеоритного вещества, оценивается с погрешностью около 10%, изменяясь в пределах от 45 до 50% (табл. 1).

Состав лунной коры определен более надежно (Тауlor, 1982; Demidova et al., 2007). Содержание SiO_2 в коре составляет ~45%; оценки состава основаны на анализах образцов, отобранных из мест посадок космических аппаратов, дистанционных определениях, относящихся к сантиметровому слою лунного реголита, и популяции лунных метеоритов, характеризующих вещество коры до глубин не более одного километра. Отсутствие информации о мантийной распространенности SiO₂, привело к разногласиям в составах мантии от оливиных (Taylor, 1982; Jones, Delano, 1989; Khan et al., 2006b; Longhi, 2006) до обогащенных пироксенитом (Ringwood, Essene, 1970; Kuskov, 1997; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006a). Ранние

геохимические и геофизические интерпретации (Hood, Jones, 1987), основанные на традиционном понимании сейсмических данных эпохи Аполлона, отдавали предпочтение составу мантии с преобладанием оливина. Однако эти интерпретации пересматриваются с учетом новых данных и методов анализа. В коллекции образцов и орбитальных данных немного доказательств, подтверждающих преобладание оливина в верхней мантии Луны, что согласуется со стратиграфией мантии по данным экспериментального и численного моделирования дифференциации LMO и предполагаемыми обнажениями мантии в пределах ударных бассейнов (Melosh et al., 2017; Prissel, Gross, 2020; Moriarty et al., 2021b). Спектральные данные, полученные китайской миссией Chang'E-4, предполагают обнаружение пироксенитовых пород мантийного генезиса (Hu et al., 2019; Moriarty et al., 2021а). Несмотря на то, что недавние открытия вносят некоторые нюансы в минералогию Луны, присутствие небольшого количества оливина в мантии, по-видимому, неоспоримо (рис. 13, табл. 7).

В связи с тем, что валовая концентрация оксида кремния известна плохо, а влияние SiO, на физические свойства лунных пород при высоких давлениях изучены в недостаточной мере, распространенность SiO₂ становится одним из основных индикаторов, контролирующих минеральное строение и физические свойства мантии Луны. Характерная особенность, вытекающая из результатов инверсии, заключается в том, что содержание SiO, в верхней мантии Луны оценивается на уровне 50-52% (рис. 9-12), что примерно на 5% превышает распространенность SiO, в земной и марсианской мантии (табл. 1). Обогащенность кремнеземом предполагает оливин-пироксенитовый состав мантии с преобладанием ортопироксеновой составляющей и второстепенным количеством оливина и других минералов (табл. 7). Скоростные свойства такой минеральной ассоциации (рис. 11, 12) соответствуют референц-моделям М1/М2/М3 (рис. 13), что исключает обедненную кремнеземом и обогащенную оливином Луну и фактически подтверждает концепцию FeO-SiO₂-обогащенной верхней мантии Луны с ограничениями ее состава в пределах 11-13% для оксида железа и 50-52% для оксида кремния. Преобладающим компонентом кремнезем-обогащенной верхней мантии Луны является ортопироксен, а не оливин — основной минерал перидотитовой мантии Земли (рис. 9–12). Предположение об оливине как индикаторе лунной мантии, основанное на постулате одинакового отношения Mg/Si для Земли и Луны (Jones, Delano, 1989), а также различии в плотности кумулатов магнезиального и железистого оливина, не подтверждают данные дистанционного зондирования

о существовании крупномасштабных богатых оливином толщ в импактных бассейнах, в которых могут быть обнажены мантийные материалы; напротив, крупные бассейны на Луне, как правило, демонстрируют литологию с преобладанием пироксена с низким содержанием кальция в их ударном расплаве и выбросах (Lemelin et al., 2019; Moriarty, 2021a, 2021b), что подтверждается геофизическими наблюдениями и расчетами (например, Melosh et al., 2017; Кусков и др., 2015).

Обогащенность мантии Луны кремнеземом с преобладанием ортопироксена вытекает из обращения совокупности не связанных между собой гравитационных и сейсмических параметров. обусловлена условиями сохранения массы и момента инерции и скоростными свойствами мантии, но определяется в первую очередь космохимическими условиями и механизмом формирования Луны, что будет рассмотрено ниже. Важно подчеркнуть, что именно ортопироксен-содержащие породы оказываются наиболее совместимыми как с сейсмическими профилями (Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), так и с наблюденными данными по временам пробега сейсмических волн (Lognonné et al., 2003), как это видно из табл. 3, 4, 7 и рис. 9-12, и подтверждаются референц-моделями G19 M1/M2/M3 (рис. 13). Подчеркнем, что уже первые геохимические ограничения (табл. 3, 4) привели к оценкам содержания кремнезема на уровне 50–55% в верхней мантии и 50% SiO, для силикатной порции Луны (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998а), впоследствии подтвержденные обращением данных сейсмического (Lognonné et al., 2003) и электромагнитного (Khan et al., 2006а) зондирования. Приведенные на рис. 11 и 12 графики для Е/М моделей также приводят к концентрациям кремнезема на уровне около 50% SiO₂, что соответствует концентрации 70-80 мол. 🕉 *Орх* + *Срх* и 10–15 мол. % *Оl* (табл. 7), хорошо согласуется с нашими ранними определениями (Кусков и др., 2015) и подкрепляется петрологическими экспериментами и геохимическими наблюдениями (Ringwood, Essene, 1970; Hu et al., 2019; Li et al., 2019; Lemelin et al., 2019).

Пироксен-содержащая верхняя мантия подтверждается спектральными данными пород бассейна Южный полюс-Эйткен (SPA) и ряда других лунных ударных бассейнов (Crisium, Imbrium). Минералогическое картирование Mg# и основных минералов вокруг бассейна SPA и выбросах с помощью визуализирующего спектрометра (the Moon Mineralogy Mapper) показывает, что в верхней мантии преобладают высокомагнезиальные ортопироксениты, а не оливин, который в составе SPA может принадлежать Mg-серии (Sun, Lucey, 2024). Свидетельств наличия обильного оливина мало,

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

что дискредитирует кремнезем-ненасыщенные канонические модели типа TWM и LPUM, поскольку именно пироксен с низким содержанием Са доминирует в спектральных характеристиках ударного расплава SPA (Moriarty et al., 2021a, 2021b). Результаты инверсии (рис. 10–12) и анализ данных дистанционного зондирования не подтверждают справедливость геохимических моделей оливинсодержащей лунной мантии с земным содержанием кремнезема (~45 мас. % SiO₂) как обогащенных FeO и Al₂O₂ (TWM), так и обедненных (LPUM), равно как и существование крупномасштабных богатых оливином толщ в импактных бассейнах, а там, где это наблюдается, оливин встречается в небольших, локализованных обнажениях или в бассейнах с тонкой корой (Lemelin et al., 2019; Prissel, Gross, 2020; Yamamoto et al., 2023; Andrews-Hanna et al., 2023).

Моделирование импактных процессов и спектральные данные показывают, что в крупнейшем бассейне SPA, расположенном на обратной стороне Луны, и ряде других бассейнов породы, обогащенные низко-Са пироксеном, более многочисленны и более широко распространены, нежели обогащенные оливином, что позволяет предположить, что пироксенитовые породы были извлечены из мантии во время формирования бассейнов в ходе ударных событий (Elkins-Tanton. Bercovici, 2014; Melosh et al., 2017; Moriarty et al., 2021а, 2021b; Yamamoto et al., 2023). Представляет интерес интерпретация спектральных данных, полученных китайской станцией Chang'E-4, совершившей мягкую посадку в кратере Von Kármán, лежащем внутри бассейна SPA. Так в работе (Li et al., 2019), сообщается об обнаружении глубоко залегающих материалов, извлеченных в виде выбросов в результате ударного события, в которых преобладает смесь оливина и низко-Са пироксена, что согласуется с наблюдениями (Yamamoto et al., 2023). В работе Hu et al. (2019) по данным спектроскопии отражения в ближнем инфракрасном диапазоне с борта лунохода Yutu-2 сообщается о преобладании Орх в мантийных выбросах. При исследовании колец лунных ударных бассейнов по данным многоканального имидж-сканера миссии Кадиуа обнаружено уменьшение содержания высокомагнезиального низко-кальциевого пироксена с повышением доли коровой составляющей, что свидетельствует о его мантийном генезисе (Lemelin et al., 2019).

В совокупности, композиционные закономерности выбросов и ударного расплава бассейна SPA преодолевают традиционное представление об оливин-содержащей мантии, основанное на ранних анализах образцов лунных пород и метеоритов, и свидетельствуют о стратифицированной, слоистой структуре верхней мантии Луны, содержащей в основном ортопироксен (+ оливин + клинопироксен), что согласуется с инверсией комплекса селенофизических, сейсмических и геохимических параметров в сочетании с расчетами фазовых равновесий и физических свойств (рис. 13, табл. 5, 7). Эти представления согласуются также со спектральным и минералогическим картированием по данным миссий Chang'E-4 и Kaguya и подтверждаются моделированием тепловой эволюшии и анализом спектральных данных ряда других ударных бассейнов (Melosh et al., 2017; Hu et al., 2019; Lemelin et al., 2019; Prissel, Gross, 2020; Moriarty et al., 2021a, 2021b). Заметим, что пироксен-содержащая верхняя мантия не исключается для астероида 4 Веста (например, Toplis et al., 2013).

7.2. Геохимические ограничения в сценариях формирования Луны

Происхождение Луны — ключевая проблема астрофизики и сравнительной планетологии с давних пор обсуждается в литературе (Юри. Макдональд, 1973; Рускол, 1975; Harris, Kaula, 1975; Discussion Meeting Issue, 2014). Любые успешные сценарии формирования Луны должны отражать ее физические характеристики и объяснять геохимические маркеры — распространенность летучих и сидерофильных элементов, а также соотношение стабильных изотопов (Clayton, Mayeda, 1996; Georg et al., 2007; Armytage et al., 2012; Nielsen et al., 2021; Yang et al., 2022), и не противоречить динамическим особенностям системы Земля-Луна, в том числе времени формирования земного ядра в Hf-W и U-Pb системах (Костицын, 2012; Rubie et al., 2015; Галимов, 2019) и времени образования Луны по U-Pb датировке лунных цирконов (Barboni et al., 2017). Поскольку имеющиеся сценарии не учитывают химию главных элементов, а различия в содержаниях породообразующих оксидов между Землей и Луной столь значительны, то возникает вопрос о причине обогащения Луны FeO и SiO₂, дихотомии в отношении Al₂O₂ и, связанный с этим вопрос о происхождении Луны и системы Земля-Луна.

Каждый из сценариев формирования Луны (отделения от Земли, захвата, коаккреции, сценарии гигантского столкновения (мегаимпакт) или множественных столкновений (мультиимпакт), модель синестии (некий гибрид планеты и диска), образования Луны путем фрагментации разреженного протопланетного сгущения, столкновения двух сгущений и их объединения) в той или иной степени объясняет происхождение системы Земля-Луна — малая масса и низкая плотность Луны по сравнению с Землей, угловой момент системы, дефицит металлического железа, обедненность Луны летучими и сидерофильными элементами, сходство в относительном содержании изотопов кислорода ¹⁶O/¹⁷O/¹⁸O и ряда других элементов (Рускол, 1975; Ringwood, 1977; Weidenschilling et al., 1986; Taylor, 1987; Боярчук и др., 1998; Newsom, Taylor, 1989; Cameron, Benz, 1991; Ćuk, Stewart, 2012; Галимов, 2011, 2019; Herwartz et al., 2014; Taylor, Wieczorek, 2014; Hartmann, 2014; Canup, 2012; Svetsov et al., 2012; Reufer et al., 2012; Rufu et al., 2017; Lock et al., 2018; MapoB, ИпатоB, 2023; Discussion Meeting Issue, 2014; Печерникова, Сергеев, 2019; Сергеев, Печерникова, 2020, и ссылки в них).

Однако в целом, как уже неоднократно отмечалось в литературе, ни один из них не дает обоснованной оценки динамических характеристик, различий в содержании основных оксидов по сравнению с пиролитовой мантией Земли, а также адекватного объяснения проблемы совмещения изотопной идентичности ряда элементов (O, Si, Cr, Ti и др.) (Clayton, Mayeda, 1996; Georg et al., 2007; Armytage et al., 2012; Dauphas et al., 2014; Canup et al., 2023; Yang et al., 2022), хотя некоторые высокоточные анализы изотопного состава кислорода предполагают, что метод усреднения изотопных данных при игнорировании литологических различий не дает точного представления о сходстве / различии между Землей и Луной (Cano et al., 2020). Остается дискуссионным, соответствуют ли друг другу Земля и Луна по изотопному составу железа (Polyakov, 2009; Poitrasson et al., 2019; Галимов и др., 2020; Okabayashi et al., 2020). Подробный анализ фракционирования изотопов Si, V, Fe, летучих элементов (K, Rb, Cu, Ga, Zn, Sn), а также изотопных вариаций элементов радиогенного происхождения приведен в недавнем обзоре (Canup et al., 2023).

В обзорах (Hartmann, 2014; Asphaug, 2014; Canup et al., 2023) обсуждается несколько современных сценариев происхождения системы Земля-Луна. Наибольшую популярность приобрела гипотеза гигантского столкновения (giant impact) или мегаимпакта, которая стала доминирующей парадигмой в астрофизике и планетных исследованиях, подобно феноменам Big Bang (гипотеза Большого Взрыва, лежащая в основе Стандартной космологической модели), Biological Big Bang (Кембрийский взрыв скелетной фауны) или вымирания динозавров в результате падения астероида. Согласно классической модели гигантского столкновения, формирование Луны происходило в результате коллизии прото-земли и ударного тела (Theia) марсианского размера. Исследование динамики процесса показывает, что наилучшее согласие с ограничениями на угловой момент до-

2024

стигается при угле удара около 45 градусов, причем вещество, выброшенное на околоземную орбиту, происходит не из силикатной мантии Земли, а в основном из мантии ударника (Canup, 2004), следовательно, в изотопном отношении Луна должна соответствовать импактору.

Привлекательность катастрофической гипотезы заключается в объяснении ограничений на массы ядер Земли и Луны и среднюю плотность Луны, близкую к плотности верхней мантии Земли. Помимо гидродинамических проблем, ее, один из основных недостатков, имеет геохимический аспект (Taylor et al., 2006; Dauphas et al., 2014; Галимов, 2013, 2019), ибо импактная модель не позволяет адекватно объяснить изотопную идентичность целого ряда элементов (железа, кремния, титана, калия, вольфрама, хрома, кислорода), поскольку Луна, в основном образовавшаяся из ударного тела в другом изотопном резервуаре, имела бы изотопный состав. отличный от земного и, следовательно, состав земных и лунных пород должен различаться. Однако высокоточные измерения не выявили значимых изотопных различий (Clayton, Mayeda, 1996; Georg et al., 2007; Armytage et al., 2012; Dauphas et al., 2014; Nielsen et al., 2021).

Сходство в изотопных соотношениях можно объяснить тремя способами: большая часть Луны сформировалась из материала земной мантии, изотопное уравновешивание достигалось во время ударного столкновения и, наконец, прото-земля и ударное тело были образованы из изотопноподобного материала на таком же гелиоцентрическом расстоянии (Wiechert et al., 2001; Barr, 2016; Pahlevan, Stevenson, 2007; Dauphas et al., 2017; Hauri et al., 2015; Lock et al., 2020; Nielsen et al., 2021; Canup et al., 2023). При неканонических столкновениях, рассматривающих быстро вращающуюся Землю (Cuk, Stewart, 2012) или ударное тело гораздо большего размера (Canup, 2014), массовая доля пара становится выше, а выброшенный материал приближается к составу BSE, что лучше согласуется с наблюдениями. Сводка успешных и неудачных решений моделирования гигантского удара, в результате которых был создан спутник с параметрами, сравнимыми с параметрами реальной Луны приведена в (Meier et al., 2014), а все возможные сценарии формирования Луны — в (Canup et al., 2023).

Поскольку происхождение и химический состав ударника неизвестны, то изотопное сходство Земли и Луны стало ключевой проблемой для канонической модели и привело к поиску геохимических аргументов для поддержки ударной гипотезы. Разрешение этого противоречия до сих пор не найдено, хотя и было предложено несколько альтернативных

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

решений с подбором параметров столкновения для требуемого ограничения на момент количества движения в системе Земля — Луна, помимо канонической модели мегаимпакта: (1) прото-земля и ударник имели идентичный изотопный состав (Melosh, 2014; Nielsen et al., 2021; Dauphas 2014); (2) Луна преимущественно формировалась из земной мантии при воздействии планетарных объектов размером от Луны до Марса и вплоть до сравнимого по размеру с прото-землей, в том числе в результате деления быстро вращающейся Земли с потерей углового момента посредством резонанса с Солнцем и достижением изотопной гомогенности (Ringwood, 1977; O'Neill, 1991; Canup, 2012; Ćuk, Stewart, 2012; Desch, Robinson, 2019); (3) Луна образовалась из прото-земного вещества путем столкновения твердого ударника (на самом деле неизвестно, был ли он твердым) с расплавленной прото-землей (океан магмы с более высоким ad hoc содержанием FeO, чем BSE, Hosono et al., 2019), что из-за более сильного нагрева магмы объясняло бы сходство изотопного состава и (по определению) различия в содержаниях FeO в оболочках Земли и Луны (8% против 12%), но не объясняет различия в содержаниях SiO₂; кроме того, неясно была ли Земля дифференцирована и существовал ли океан магмы во время столкновения; (4) сценарий образования Луны за счет воздействия более массивного тела и/или множества ударных тел (протолун) с вариациями угла и скорости удара (Svetsov et al., 2012; Desch, Robinson, 2019; Reufer et al., 2012; Meier et al., 2014; Rufu et al., 2017); (5) изотопное уравновешивание между прото-землей и прото-луной в результате мегаимпакта с высокой энергией и большим угловым моментом достигалось за счет обмена материала в окружающем диске магмы и газа, сглаживая различия в их изотопном составе (Pahlevan, Stevenson, 2007; Pahlevan, 2018; Lock et al., 2018), что, однако, было поставлено под сомнение на основе небольшого различия изотопного состава ванадия между BSE и BSM (Nielsen et al., 2021); (6) ударное тело представляло собой модель ледяного тела кометного типа (Taylor, 2016) или «ледяного» тела Theia, пришедшего из внешней части Солнечной системы, с плотностью и свойствами CI-хондритовых метеоритов, сложенных силикатами и филлосиликатами (Wissing, Hobbs, 2020).

Альтернативная гипотеза предложена Э.М. Галимовым (Галимов, 2011, 2013, 2019; Galimov, Krivtsov, 2012) на основе компьютерного моделирования и анализа изотопных систем (Hf–W, Rb–Sr, J–Pu–Xe, U–Pb), смысл которой состоит в том, что Луна сформировалась не вследствие катастрофического удара, а как двойная система одновременно с Землей в результате фрагментации облака пылевых частиц. Принципиальное отличие этой модели от гипотезы мегаимпакта состоит в том, что она предполагает существование дисперсного состояния вещества, с последующим его сжатием, фрагментацией и образованием высокотемпературных зародышей Земли и Луны; испарительной механизм образования Луны определяет утрату летучих без заметного фракционирования изотопов и объясняет обогащение Луны тугоплавкими и обеднение летучими компонентами. Сходство изотопного состава объясняется тем, что Земля и Луна должны были формироваться из общего источника. Но в этом случае возникает другая, не менее сложная проблема, ибо модель требует, чтобы в течение ранней стадии развития протопланетного диска в нем возникали и росли до почти планетарной массы крупные сгущения пыли, а не ансамбль твердых тел. К сожалению, гипотеза образования Луны и Земли из общего супрапланетного газопылевого сгущения (Галимов, 2019; Galimov, Krivtsov, 2012) не была подвергнута тщательному анализу со стороны как российских, так и зарубежных специалистов.

Напротив, гипотеза гигантского столкновения в виде разнообразных сценариев в основном была одобрена большинством исследователей, что связано не столько с ее адекватностью, сколько с высокой степенью гибкости при объяснении особенностей химического состава, физических и динамических характеристик системы Земля — Луна. На сегодняшний день ни один из предложенных вариантов происхождения Луны не удовлетворяет совокупности геохимических наблюдений. Во всех предложенных моделях состав ударника по существу является свободным параметром в пределах тех ограничений, которые не противоречат его формированию в той же части солнечной туманности, что и Земля. Существуют различные взгляды на вещественный состав Theia, зависящие от механизма формирования в протопланетном диске, в том числе образования этого тела внутри орбиты Земли, равно как и в пределах или за пределами орбиты Юпитера (Desch, Robinson, 2019; Budde et al., 2019; Wissing, Hobbs, 2020). Сходство стабильных изотопов, таких как O, Cr, Ti и V, предполагает, что BSM имеет тот же изотопный состав, что и BSE, поскольку Луна формировалась из материалов прото-земли и ударного тела, состав которого предположительно может варьировать от вещества восстановленных энстатитовых хондритов (Wade, Wood, 2016; Dauphas, 2017; Meier et al., 2014; Desch, Robinson, 2019; Nielsen et al., 2021), обыкновенных хондритов и вплоть до окисленного вещества, подобного углистым хондритам (O'Neill, 1991; Budde et al., 2019; Wissing, Hobbs, 2020). В качестве простейшего объяснения изотопного сходства

допускается Тейя с земным изотопным составом и более высоким мантийным FeO (20%), хотя содержание FeO в силикатных оболочках Земли и Луны, унаследованное от прото-земли и Тейи, зависит от неизвестного соотношения размеров и масс ударника и мишени (Meier et al., 2014).

Достоинства и недостатки этих предположений, связанные с использованием разных изотопных систем и механизмом формирования (Луна преимушественно произошла из мантии ударника и/или прото-земли, или сценарий последовательности множества более мелких столкновений) критически рассмотрены в литературе (Discussion Meeting Issue, 2014; Meier et al., 2014; Wade, Wood, 2016; Rufu et al., 2017; Dauphas, 2017; Budde et al., 2019; Desch, Robinson, 2019; Nielsen et al., 2021; Yang et al., 2022). Одно из предпочтительных объяснений близости изотопных составов состоит в том, что ударное тело предположительно относилось к семейству энстатитовых метеоритов (Wade, Wood, 2016; Dauphas, 2017; Desch, Robinson, 2019; Nielsen et al., 2021), а небольшое различие в изотопном составе кислорода между ними и Землей объясняется добавкой окисленного вещества на поздней стадии (Herwartz et al., 2014). Следует отметить, что модель энстатитовых хондритов, изотопно близких к земным породам, предлагалась и для валового состава Земли (Javoy et al., 2010).

Возникает вопрос — могут ли последние претендовать на роль лучшего химического аналога, поскольку остается неясным, как это может сочетаться с тем, что энстатитовые хондриты практически лишены FeO, несмотря на довольно изощренные способы подгонки параметров, например, относительно окисленная (~11% FeO) мантия прото-земли, но сильно восстановленное вещество (~0.3% FeO) ударника, похожее на состав мантии Меркурия (Wade, Wood, 2016), или, напротив, окисленная мантия (~15% FeO) Theia и ~5% FeO для прото-земли (Desch, Robinson, 2019), что противоречит предположению об окисленном характере ударного тела CI хондритового состава за вычетом летучих (Budde et al., 2019; O'Neill, 1991). Сильные химические различия между энстатитовыми хондритами, земными и лунными породами и множество подгоночных параметров делают маловероятной гипотезу о веществе Teia, представляющем этот тип метеоритов. Эти исследования важны для более глубокой проработки различных аспектов изотопного состава Луны и Земли, теории аккумуляции планет и модели происхождения системы Земля-Луна, но не решают проблему в отношении химии главных элементов — обеднения / обогащения Луны тугоплавкими оксидами и заметных различий в распространенности оксидов железа и кремния между земными и лунными породами, что еще больше сужает диапазон приемлемых моделей.

Если полученные в данном исследовании ограничения термодинамически обоснованы, то возникает ключевой вопрос — какова химическая природа ударного тела, образовавшего Луну и в какой области Солнечной туманности оно могло сформироваться? Не является ли различие в химическом составе Земли и Луны таким же препятствием для существующих гипотез, как и сходство в изотопных составах? Большое разнообразие импактных сценариев образования системы Земля — Луна означает, что одних только изотопных ланных недостаточно для преодоления изотопного кризиса и адекватного решения проблемы формирования Луны (Melosh, 2014; Галимов, 2013, 2019; Discussion Meeting Issue 2014; Canup et al., 2023). Как вместить эти разные геохимические факторы в прокрустово ложе космогонических моделей происхождения Луны?

Среди множества родительских тел астероидов нам неизвестна группа, которая могла бы рассматриваться в качестве основного материала, слагающего Землю (Campbell, O'Neill, 2012; Burbine et al., 2002). Аналогично, нам неизвестна группа метеоритов, по составу идентичная веществу Тейи. Но нельзя исключать формирование Луны из вещества ахондритового состава. Среди всех известных классов метеоритов (хондритов, примитивных ахондритов и ахондритов) указанные ограничения на лунные концентрации кремнезема и закисного железа, равно как и ограничения в отношении дихотомии тугоплавких оксидов, в большей степени соответствуют ахондритам (Jarosewich, 1990; Lodders, 1998), принадлежащим к группе метеоритов HED (говардиты, эвкриты и диогениты), которые, вероятно, являются ударными выбросами с астероида 4 Веста (McSween et al., 2010; Geiss, Rossi, 2013), и к группе метеоритов SNC (шерготтиты, наклиты и шассиньиты), предположительно выбитых c Mapca (Geiss, Rossi, 2013; McSween, McLennan, 2014). Составы SNC и HED метеоритов отражают их обогащение FeO (17-20%) и SiO₂ (около 50%) по сравнению с земными и лунными породами; обе группы метеоритов демонстрируют разнообразие изотопного и элементного состава (Clayton, Mayeda, 1996; Jarosewich, 1990; Yanai, 1997; Lodders, 1998; Moynier et al., 2010; McSween et al., 2010; McSween, McLennan, 2014). B paбote (Macke et al., 2011) измерена плотность сотни образцов из 56 метеоритов группы HED и 10 метеоритов группы SNC, средняя плотность зерен которых составляет 3250-3360 кг/м³, что соответствует плотности вещества верхней мантии Луны с поправкой на *P*-*T* условия и удовлетворяет композиционным ограничениям. Многие геохимические черты сходства

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

между Луной и родительским телом HED подразумевают, что они имели одинаковое происхождение и что в варианте катастрофического столкновения образующее Луну ударное тело такого типа, обогащенное FeO и SiO₂, и прото-земля в основном формировались из общего изотопного резервуара в ранней Солнечной системе (Ruzicka et al., 2001; Dauphas et al., 2017; Hauri et al., 2015; Wu et al., 2020; Nielsen et al., 2021).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плутарх в трактате «De Facie in orbe Lunae» (О внешнем виде или диске Луны) полагает, что поверхность Луны не только усеяна множеством морей, но и представляет собой местопребывание счастливых душ (цитировано по Фламарион, 1994; Кусков и др., 2009). Кажется поучительным, сравнить эти представления с более поздними наблюдениями.

Луна стала первым объектом космических исследований среди планет и спутников Солнечной системы. Геохимические и космохимические аргументы говорят о существенном различии вещества метеоритов, планет земной группы, Луны, крупных спутников Юпитера и Сатурна в отношении главных элементов, в том числе металлического и окисленного железа и разного отношения общего железа к кремнию (Виноградов, 1965; Вуд, 1971; Allugre et al., 1995; McDonough, Sun, 1995; Khan, Connolly, 2008; Khan et al., 2007, 2008, 2022; Lyubetskaya, Korenaga, 2007; Кусков и др., 2009; Yoshizaki, McDonough, 2020; Kronrod et al., 2022; Кусков и др., 2023).

В этой работе мы постарались представить обобшение информации о химическом составе. физических свойствах и внутреннем строении Луны, основанной на геохимических и космохимических данных по лунным породам и метеоритам, петрологических экспериментах, методах сейсмического и электромагнитного зондирования, а также селенофизических параметрах в сочетании с методами математического моделирования и расчетами фазовых равновесий и физических свойств при высоких температурах и давлениях. Выведены и обсуждаются два новых класса моделей химического состава Луны, обогащенных SiO, (~50%) и FeO (~12% FeO, (FeO)_{вsm} ~ $1.5 \times BSE$, Mg# 79-81), по отношению к силикатной оболочке Земли (~ 45% SiO₂, 8% FeO, Mg# 89) — модели Е с земными значениями CaO и Al₂O₂ (Earth-like models) и модели М с более высоким содержанием CaO и Al₂O₃ (Moon-like models). Их характерная особенность заключается в том, что мантия Луны обогащена кремнеземом по отношению к каноническим геохимическим моделям TWM (~44%

SiO₂), LPUM (~46% SiO₂) и BSE, что не учитывалось в работах по геохимии Луны как во второй половине XX века, так и в первой четверти XXI века. Оба класса Е-, М-моделей, наилучшим образом удовлетворяющих гравитационным наблюдениям и сейсмическим сигнатурам Apollo в пределах заданных погрешностей, определяют особенности минеральной, скоростной и плотностной структуры лунных недр.

Наиболее надежный результат можно отнести к дифференцированной верхней мантии, состоящей в основном из оливин-содержащего пироксенита, основным минералом которого является высокомагнезиальный низко-кальциевый ортопироксен, а не оливин, что является геохимическим следствием обращения совокупности геофизических данных в модели химического состава, и определяется космохимическими условиями и конкретным механизмом формирования Луны. Верхняя мантия Луны, в которой преобладает ортопироксен предсказывается моделью дифференциации LMO (Moriarty et al., 2021a, 2021b) и подтверждается спектральными, петрологическими и геофизическими данными (Melosh et al., 2017; Kuskov et al., 2014a, 2019a, 2019b; Hu et al., 2019; Lemelin et al., 2019; Prissel, Gross, 2020; Yamamoto et al., 2023; Sheng et al., 2024; Lognonné et al., 2003; Garcia et al., 2019).

Скорости продольных и поперечных волн Е-, М-моделей, обогащенных FeO и SiO₂, независимо от содержания тугоплавких элементов, хорошо согласуются с данными сейсмического зондирования по программе Apollo, что поддерживает идею кремнезем-обогащенной (оливин-пироксенитовой) мантии по крайней мере на глубинах до ~500 км, и подтверждается петролого-геохимическими данными на основе анализа спектральных данных ряда ударных бассейнов, полученных космическими аппаратами Chang'E и Kaguva. Напротив, скорости звука моделей Луны с земным содержанием кремнезема как обогащенных FeO и Al_2O_2 (TWM), так и обедненных (LPUM), традиционно предполагающих, что оливин является основным минералом мантии, не соответствуют сейсмическим записям Apollo. Более того, плотность минеральных ассоциаций моделей с земными концентрациями закисного железа и тугоплавких оксидов (Longhi, 2006) не соответствует геофизическим ограничениям.

Для Е-моделей содержание оксида алюминия в Луне (кора + мантия) составляет $Al_2O_3 \sim 0.9-1.1 \times BSE$, а для М-моделей — $Al_2O_3 \sim 1.2-1.4 \times BSE$. Обе модели предполагают присутствие граната в глубинной мантии, что согласуется с экспериментами (Johnson et al., 2021; Jing et al., 2022; Wood et al., 2024). Рациональное объяснение дихотомии в отношении Al_2O_3 состоит в том, что разрешающая способность сейсмических экспериментов Ароllо не позволяет получить адекватные оценки для тугоплавких элементов в Луне. Поэтому, принципиальный для геохимии вопрос о сходстве и/или различии состава Земли и Луны в этом отношении продолжает оставаться дискуссионным. Точно такая же неопределенность и систематические различия существуют и в оценках содержания тугоплавких оксидов в силикатных оболочках Земли (Khan et al., 2008; McDonough, Sun, 1995) и Марса (Khan, Connolly, 2008; Yoshizaki, McDonough, 2020), которые в полтора раза отличаются друг от друга, что требует дальнейших исследований.

Геохимические критерии в отношении распространенности целого ряда летучих, сидерофильных и главных элементов свидетельствуют о различии вещества Луны и Земли, хотя и указывают на высокую степень изотопного сходства между лунными и земными породами. В работе с любопытным авторским коллективом и названием (Taylor S.R., Taylor G.J., Taylor L.A. The Moon: A Taylor perspective. Geochim. Cosmochim. Acta, 2006) подчеркивается, что состав Луны является необычным даже по стандартам Солнечной системы. Мантия Луны характеризуется более высокой долей ортопироксена по сравнению с оливином, включением Са и Al в ранние кумулаты при высоком давлении и более восстановительной средой, благоприятствующей устойчивости Fe²⁺ по отношению к Fe³⁺. Пироксен, особенно ортопироксен, играет доминирующую роль в лунной мантии. Это связано с преимущественным включением пироксен-образующих элементов, таких как Fe²⁺, Ca и Al, при высоких давлениях и восстановительных условиях дифференциации магматического океана. Fe²⁺ преимущественно входит в состав ортопироксена, что снижает роль клинопироксена в лунной мантии по сравнению с мантией Земли. Образовавшаяся в результате лунная мантия, обогащенная FeO и пироксеном, значительно отличается от верхней мантии Земли, состоящей из оливина. Эти различия в минералогии и окислительно-восстановительном состоянии по сравнению с мантией Земли объясняются уникальными условиями формирования и дифференциации Луны.

Обнаружение изотопной идентичности лунных и земных образцов по целому ряду элементов стало критическим для любого сценария формирования Луны, но является недостаточным условием для выявления сходства или различия строительных блоков Земли и Луны, основанных на веществе хондритов, ибо не дает удовлетворительного объяснения особенностям лунной геохимии в отношении главных элементов (Кусков и др., 2023). Одновременное обогащение

Луны закисным железом и кремнеземом трудно примирить с гипотезой образования Луны в результате столкновения Земли с небесным телом Theia из вещества пиролитовой мантии Земли или из вещества ударного тела хондритового состава, что предполагает необходимость рассмотрения альтернативных вариантов в виде объектов, вероятно, близких к родительским телам некоторых ахондритов и приводит к дополнительным ограничениям на состав ударного тела (или тел) при анализе космогонических концепций происхождения Луны и моделировании физических, динамических и космохимических процессов формирования системы Земля-Луна. Если Луна в значительной степени формировалась из ударника, имеющего композиционные характеристики тела, например, подобного родительскому телу HED, это могло бы лучше согласовываться с данными. Разумеется, образцы с обратной стороны Луны предоставили бы более полный взгляд на химию мантии (Li et al., 2019). По данным Национального космического управления Китая, лунная миссия «Чанъэ-6» собрала 1935.3 грамма образцов из кратера Аполлон, расположенного в ударном бассейне Южный полюс-Эйткин, на дальней стороне Луны; образцы доставлены на Землю в июне 2024 г.

Создание унифицированной модели происхождения и внутреннего строения Луны, удовлетворяющей совокупности астрофизических. геофизических, космохимических и петролого-геохимических параметров требует комплексных междисциплинарных усилий и, несмотря на интегрированные исследования, предпринятые по сравнению с более традиционными подходами, является задачей будущих исследований. Если придерживаться аналогии с теоремой неполноты Гёделя, то для построения удовлетворительной модели космического объекта необходимо выйти за пределы знания какой-либо отдельной дисциплины, вводя новые факты, сведения, аргументы и ограничения, включая новейшие, полученные с помощью последних наблюдений и лабораторных экспериментов, а также доказательства из смежных наук, объединенных общим физикохимическим подходом и согласованных с данными астрофизики, космохимии, геохимии и геофизики. Поиск космогонической парадигмы происхождения системы Земля-Луна должен продолжаться, а химический состав лунных образцов, отобранных космическими миссиями, должен выполнять роль важнейшего геохимического ограничения при построении детальных моделей формирования и истории системы Земля-Луна, проясняя более четкую картину их общего происхождения и уникальных путей эволюции.

Авторы признательны Koji Matsumoto за плодотворное сотрудничество. Авторы благодарны научному редактору А.В.Боброву и рецензентам за внимательное и доброжелательное отношение к нашей работе и конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Института геохимии и аналитический химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альвен Х., Аррениус Г. (1979) Эволюция Солнечной системы. М.: Мир, 512 с.

Андерсон Д.Л. (1975) Происхождение и состав Луны. Космохимия Луны и планет / Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 651–670.

Ащепков И.В. (2006) Эмпирический гранатовый термобарометр для мантийных перидотитов. *Геология и геофизика.* **47**, 1075–1089.

Базилевский А.Т., Абдрахимов А.М., Дорофеева В.А. Вода и другие летучие на Луне (обзор) (2012) *Астрономический вестник*. **46**, 99–118.

Барсуков В.Л. (1985) Сравнительная планетология и ранняя история Земли. *Геохимия* (1), 3–19.

Боярчук А.А., Рускол Е.Л., Сафронов В.С., Фридман А.М. Происхождение Луны: спутниковый рой или мегаимпакт? (1998) *ДАН* **361**, 481–484.

Бушман А.В., Фортов В.Е. (1983) Модели уравнения состояния веществ. Успехи физических наук. **140**, 177–232.

Вегенер А. (1923 Происхождение Луны и ее кратеров. М.: ГИЗ, 48 с.

Виноградов А.П. Вещество метеоритов (1965) *Геохимия*. (11), 1275–1312.

Виноградов А.П. (1975) Дифференциация вещества Луны и планет на оболочки. Космохимия Луны и планет / Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 5–28.

Витязев А.В., Печерникова Г.В. (1996) Ранняя дифференциация Земли и проблема лунного состава. *Физика Земли*. (6), 3–16.

Витязев А.В., Печерникова Г.В., Сафронов В.С. (1990) Планеты земной группы. Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука, 295 с.

Вуд Дж. (1971) Метеориты и происхождение Солнечной системы. М.: Мир, 172 с.

Галимов Э.М. (1995) Проблема происхождения Луны. Основные направления геохимии. К 100-летию со дня рождения А.П.Виноградова / Ред. Галимов Э.М. М.: Наука, 8–43.

Галимов Э.М. (2011) Образование Луны и Земли из общего супрапланетного газо-пылевого сгущения (доклад на XIX Всеросс. Симпозиуме по геохимии изотопов 16 ноября 2010 г.) *Геохимия.* (6), 563–580.

Galimov E.M. (2011) Formation of the Moon and the Earth from a Common Supraplanetary Gas Dust Cloud. Lecture Presented at the XIX All-Russia Symposium on Isotope Geochemistry, November 2010. *Geochem. Int.* **49**(6), 537–554).

Галимов Э.М. (2019) Особые черты геохимии Луны и Земли, определяемые механизмом образования системы Земля—

Луна (Доклад на 81-й Международной метеоритной конференции, Москва, июль 2018). *Геохимия* **64** (8), 762–776.

Galimov E.M. (2019) Features of the geochemistry of the Moon and the Earth, determined by the mechanism of formation of the Earth — Moon system (report at the 81st international meteorite conference, Moscow, july 2018. *Geochem. Int.* **57** (8), 837–850.)

Галимов Э.М. (2013) Анализ изотопных систем (Hf–W, Rb–Sr, J–Pu–Xe, U–Pb) применительно к проблемам формирования планет на примере системы Земля–Луна / Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: Красанд, 47–61.

Галимов Э. М., Okabayashi S., Yokoyama T., Hirata T., Terakado K. (2020) Проблема изотопного состава железа Земли и Луны. Измерения δ^{57} Fe в образцах лунного грунта «Луна-16, -20, -24» (доклад на XXII симпозиуме по геохимии стабильных изотопов, М., 29–31 октября 2019). *Геохимия* **65**, 1043–1048.

Galimov E.M., Okabayashi S., Yokoyama T., Hirata T., Terakado K. (2020) Problem of iron isotope composition of the Earth and Moon. Data on δ^{57} Fe of Luna 16, Luna 20, and Luna 24 lunar soil samples (Report on the XXII Symposium on the Geochemistry of Stable Isotopes, Moscow, October 29–31, 2019). *Geochem. Int.* **58**, 1193–1198.

Галкин И.Н. Геофизика Луны. М.: Наука, 1978. 176 с.

Горькавый Н.Н. (2007) Образование Луны и двойных астероидов. *Изв. Крымской Астрофизической. Обсерватории* **103** (2), 143–155.

Гудкова Т.В., Раевский С.Н. (2013) О структуре собственных колебаний Луны. *Астрономический вестник*. **47**, 13–20.

Дайел П., Паркин К., Дейли В. (1975) Лунная электропроводность, магнитная проницаемость и температура по данным магнитных экспериментов экспедиций "Аполлон". Космохимия Луны и планет / Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 1975. С. 5–28.

Демидова С.И., Аносова М.О., Кононкова Н.Н., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. (2019) Фосфорсодержащие оливины лунных пород: Источники и их локализация в лунной коре. *Геохимия* **64**, 803–825.

Demidova S.I., Anosova M.O., Kononkova N.N., Brandstätter F., Ntaflos T. (2019) Phosphorus-bearing olivines of lunar rocks: Sources and localization in the lunar crust. *Geochem. Int.* **57**, 873–892.

Додд Р.Т. (1986) Метеориты. М.: Мир, 1986. 384 с.

Долгинов Ш.Ш., Ерошенко Е.Г., Жузгов Л.Н., Шарова В.А. (1975) Магнетизм и электропроводность Луны по данным "Лунохода-2". Космохимия Луны и планет / Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 197314–322.

Дьяконова М.И., Харитонова В.Я., Явнель А.А. (1979) Химический состав метеоритов. М.: Наука.

Жарков В.Н. (2003) Геофизические исследования планет и спутников. М.: ОИФЗ РАН.

Жарков В.Н. (2013) Внутреннее строение Земли и планет. Элементарное введение в планетную и спутниковую геофизику. М.: ООО «Наука и образование», 414 с.

Жарков В.Н., Калинин В.А. (1968) Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 312 с.

Зеленый Л.М., Хартов В.В., Митрофанов И.Г., Долгополов В.П. (2012) Луна: исследование и освоение. Вчера, сегодня, завтра, послезавтра. *Природа* (1), 23–29.

Иванов А.В. (2014) Летучие компоненты в образцах лунного реголита. Обзор. *Астрономический Вестник* **48**, 120–138.

Иванов М.А., Базилевский А.Т., Бричева С.С., Гусева Е.Н., Демидов Н.Э., Захарова М., Красильников С.С. (2017) Фундаментальные проблемы изучения Луны, технические средства подходов к их решению и потенциальные регионы исследования. *Астрономический Вестник* **51**, 473–489.

Каминский Ф.В. (2018) Вода в нижней мантии Земли. *Геохимия* (12), 1099–1117.

Kaminsky F.V. (2018) Water in the Earth's lower mantle. *Geochem. Int.* **56**, 1117–1134.

Костицын Ю.А. (2012) Возраст земного ядра по изотопным данным: Согласование Hf–W И U–Pb систем. *Геохимия* (6), 531–554.

Kostitsyn Yu.A. (2012) Isotopic constraints on the age of the Earth's core: Mutual consistency of the Hf-W and U-Pb systems. *Geochem. Int.* **50**, 481–501.

Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л. (2014) Ограничения на тепловой режим и содержание урана в Луне по сейсмическим данным. *ДАН* **455**, 698–702.

Кронрод В.А., Кусков О.Л. (1997) Определение химического состава, температуры и радиуса ядра Луны по геофизическим данным. *Геохимия* (2), 134–142.

Kronrod V.A., Kuskov O.L. (1997) Chemical composition, temperature, and radius of the lunar core from geophysical evidence. *Geochem. Int.* **35**, 4–12.

Кусков О.Л., Кронрод В.А. (2009) Геохимические ограничения на модели состава и теплового режима Луны по сейсмическим данным. *Физика Земли* (9), 25–40

Кусков О.Л, Кронрод В.А., Кронрод Е.В. (2015) Термохимические ограничения на тепловой режим, состав и минералогию верхней мантии Луны по сейсмическим моделям. *Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы.* **49** (2), 83–99

Кусков О.Л, Кронрод В.А., Кронрод Е.В. (2016) Тестирование референц-модели Луны по отношению к термальному режиму и химическому составу мантии: Термодинамика против сейсмологии. *Физика Земли* **3**, 10–18

Кусков О.Л, Кронрод В.А., Кронрод Е.В. (2023) Внутреннее строение мантии Луны: Согласование геохимических и геофизических моделей. Астроном. вестник. Исследования Солнечной системы **57** (5), 415–438.

Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. (2023) Internal Structure of the Lunar Mantle: Matching of geochemical and geophysical models. *Solar System Research* **57** (5), 426–448.

Кусков О.Л., Галимзянов Р.Ф., Калинин В.А., Бубнова Н.Я., Хитаров Н.И. (1982) Построение термического уравнения состояния твердых фаз (периклаз, коэсит, стишовит) по их модулям сжатия и расчет фазового равновесия коэсит-стишовит. *Геохимия* (7), 984–1001.

Kuskov O.L., Galimzyanov R.F., Kalinin V.A., Bubnova N.Ya., Khitarov N.I. (1982) Construction of the thermal equation of states of solids (periclase, coesite, stishovite) based on bulk modulus data and calculation of coesite-stishovite phase-equilibrium?. *Geochem. Int.* **19**, 48–65.

1128

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1129

Кусков О.Л., Галимзянов Р.Ф., Трускиновский Л.М., Пильченко В.А. (1983) Достоверность термодинамических расчетов химических и фазовых равновесий при сверхвысоких давлениях. *Геохимия* (6), 849–871.

Kuskov O.L., Galimzanov R.F., Truskinovski L.M., Pil'chenko V.A. (1983) The reliability of thermodynamic calculations on chemical and phase equilibria at ultrahigh pressures. *Geochem. Int.* **20** (3), 37–48.

Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. (2009) Системы Юпитера и Сатурна. Формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: Изд-во ЛКИ, 576 с.

Kuskov O.L., Dorofeeva V.A., Kronrod V.A., Makalkin A.B. (2009) Systems of Jupiter and Saturn. Formation, composition and internal structure of large satellites. Moscow: LKI Publishing House, 576 p.

Латем Г., Накамура И., Дорман Дж., Дьюнебье Ф., Юинг М., Ламлейн Д. (1975) Результаты пассивного сейсмического эксперимента по программе "Апполон". Космохимия Луны и планет / Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 299–310.

Лебедев Е.Б., Рыженко Б.Н., Буркхардт Г., Жариков А.В., Рощина И.А., Кононкова Н.Н., Зебрин С.Р. (2014) Влияние состава флюидов на упругие свойства пород (песчаника, кварцита) при высоких температурах и давлениях (в приложении к проблеме коровых волноводов). Физика Земли (3), С. 56–67.

Левин Б.Ю., Маева С.В. (1975) Загадки происхождения и термической истории Луны. Космохимия Луны и планет. Ред. Виноградов А.П. М.: Наука, 283–298.

Луна — шаг к технологиям освоения Солнечной системы (2011) Ред. В.П. Легостаев и В.А. Лопота. М.: РКК «Энергия», 584 с.

Любимова Е.А. (1968) Термика Земли и Луны. М.: Наука, 279 с.

Маров М.Я. (2016) Космос: От Солнечной системы вглубь Вселенной. М.: ФИЗМАТЛИТ, 536 с.

Маров М.Я. (2023) Исследования Луны автоматическими космическими аппаратами. *Космические исследования* **61**, № 1, 52–77.

Маров М.Я., Ипатов С.И. (2023) Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет. *Успехи Физических Наук* **193**, 2–32.

Орнатская О.И., Альбер Я.И., Рязанцева И.П. (1975) Расчеты тепловой истории Луны при различных концентрациях радиоактивных элементов с учетом дифференциации вещества при плавлении. Космохимия Луны и планет. Ред. А.П. Виноградов. М.: Наука, 258–274.

Очерки сравнительной планетологии (1981) Флоренский К.П., Базилевский А.Т., Бурба Г.А. М.: Наука, 326 с.

Павленкова Н.И. (1996) Роль флюидов в формировании сейсмической расслоенности земной коры. *Физика Земли* **4**, 51–61.

Паньков В., Ульман В., Хайнрих Р., Краке Д.Т. (1998) Термодинамика глубинных геофизических сред. *Российский Журнал Наук о Земле* **1**, 13–52.

Печерникова Г. В., Сергеев В. Н. (2019) Краткий обзор гипотезы формирования протолунного роя в процессе ко-аккреции с учетом ударных выбросов вещества Земли. Динамические процессы в геосферах. Сборник научных трудов ИДГ РАН 11, 92–99. М.: Графитекс.

Поляков В.Б., Кусков О.Л. (1994) Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов. *Геохимия* (7), 1096–1122.

Пущаровский Ю.М., Пущаровский Д.Ю. (2010) Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 140 с.

Раевский С.Н., Гудкова Т.В., Кусков О.Л., Кронрод В. А. (2015) О согласовании моделей внутреннего строения Луны с данными гравитационного поля. *Физика Земли* **1**, 139–147.

Ризванов Н.Г., Нефедьев Ю.А., Кибардина М.И. (2007) Исследования по селенодезии и динамике Луны в Казани. *Астрономический Вестник.* **41**, 154–164.

Рускол Е.Л. (1997) Происхождение системы Земля-Луна. М.: ОИФЗ РАН, 16 с.

Рускол Е.Л. (1975) Происхождение Луны. М.: Наука, 188 с.

Сергеев В.Н., Печерникова Г.В. (2020) Современные модели происхождения Луны. *Динамические процессы в геосферах* **12**, 130–137. https://doi.org/10.26006/IDG.2020.67.47.014.

Слюта Е.Н. (2014) Физико-механические свойства лунного грунта (обзор). Астрономический Вестник **48**, 358–382.

Токсоц М.Н., Джонстон Д.Х. (1975) Эволюция Луны и планет земной группы. Космохимия Луны и планет. Ред. А.П. Виноградов. М.: Наука, 210–240.

Фегли Б., Пальме Г. (1991) Химические процессы в Солнечной туманности. *Известия. АН СССР. Физика Земли* **8**, 22–33.

Фламарион К. (1994) История неба. М.: Изд-во «Золотой век».

Чуйкова Н.А., Насонова Л.П., Максимова Т.Г. (2020) Определение глобальных плотностных неоднородностей и напряжений внутри Луны. *Астрономический Вестник*. **54**(4), 325–336.

Энеев Т.М. (1979) Новая аккумуляционная модель формирования планет и структура внешних областей солнечной системы. *Препринт* (166). ИПМ АН СССР, 23 с.

Юри Г.С., Макдональд Г.Дж.Ф. (1973) Возникновение и история Луны. Физика и астрономия Луны. Под ред. З. Копала. М.: Мир, 230–316.

Afonso J.C., Fernàndez M., Ranalli G., Griffin W.L., Connolly J.A.D. (2008) Integrated geophysical-petrological modeling of the lithosphere and sublithospheric upper mantle: Methodology and applications. *Geochem. Geophys. Geosystems* **9** (5), Q05008.

Afonso J.C., Fullea J., Griffin W.L., Yang Y., Jones A.G., Connolly J.A.D., O'Reill, S.Y., (2013) 3D multi-observable probabilistic inversion for the compositional and thermal structure of the lithosphere and upper mantle I: a priori information and geophysical observables. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **118**, 2586–2617.

Albarede F., Albalat E., Lee C.T. (2014) An intrinsic volatility scale relevant to the Earth and Moon and the status of water in the Moon. *Meteorit. Planet. Sci.* 1–10. doi: 10.1111/maps.12331.

Anderson D.L. (1975) On the composition of the lunar interior. *J. Geophys. Res.* 80, 1555–1557.

Anderson D. (1977) Formation and composition of the Moon / J.H. Pimeroy and N.J. Hubbard (Editors). The Soviet-American

Conference on Cosmochemistry of the Moon and planets. NASA U.S. Goverment Print. Office, Washington, DC 20402, 823–845.

Anderson O.L., Isaak D.L., Oda H. (1991) Thermoelastic parameters for six minerals at high temperature. *J. Geophys. Res.* **96**, 18037–18046.

Anderson O.L., Isaak D.L., Oda H. (1992) High-temperature elastic constant data on minerals relevant to geophysics. *Rev. Geophys.* **30**, 57–90.

Andreev A.O, Nefedyev Yu.A., Demina N.Y., Kolosov Yu.A., Korchagina E.P. (2023) Multiparametric analysis of celestial bodies as sources of space resources. *St. Petersburg Polytech. Univ. J. Phys. Math.* **16**, 511–516.

Andrews-Hanna J.C., Weber R.C., Garrick-Bethell I., Evans A.J., Kiefer W.S., Grimm R.E., Keane J.T., Laneuville M., Ishihara Y., Kamata S., Matsuyama I. (2023) The structure and evolution of the lunar interior. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **89**, 243–292.

Armytage R.M.G., Georg R.B., Williams H.M., Halliday A.N. (2012) Silicon isotopes in lunar rocks: Implications for the Moon's formation and the early history of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 504–514.

Artemieva I.M. (2009) The continental lithosphere: Reconciling thermal, seismic, and petrologic data. *Lithos* **109**, 23–46.

Asphaug E. (2014) Impact Origin of the Moon? Annu. Rev. *Earth Planet. Sci.* 42, 551–578.

doi:10.1146/annurev-earth-050212-124057.

Barboni M., Boehke P., Keller B., Kohl I.E., Shoene B., Young E.D., McKeegan K.D. (2017) Early formation of the Moon 4.51 billion years ago. *Science Advances* **3**, e1602365.

Barnes J., French R., Garber J., Poole W., Smith P., Tian Y. (2012) Science concept 2: The structure and composition of the lunar interior provide fundamental information on the evolution of a differentiated planetary body. In: Kring, D. and Durda, D., eds. A Global Lunar Landing Site Study to Provide the Scientific Context for Exploration of the Moon. *LPI Contribution* No. 1694. Houston, TX: LPI, 47–131.

Barr A.C. (2016) On the origin of Earth's Moon. J. Geophys. Res. **121**, 1573–1601.

Barr J.A., Grove T.L. (2013) Experimental petrology of the Apollo 15 group A green glasses: Melting primordial lunar mantle and magma ocean cumulate assimilation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 216–230.

Bills B.G., Rubincam D.P. (1995) Constraints on density models from radial moments: Applications to Earth, Moon, and Mars. J. *Geophys. Res.* **100**, 26305-26315.

Binder A.B. (1986) The initial thermal state of the Moon. Origin of the Moon / Eds. W.K. Hartmann et al. Houston: Lunar Planet. Inst., 425–433.

Boukaré C.-E., Parmentier E., Parman S. (2018) Timing of mantle overturn during magma ocean solidification. *Earth Planet. Sci. Lett.* **491**, 216–225.

Buck W.R., Toksoz M.N. (1980) The bulk composition of the Moon based on geophysical constraints. *Proc.* 11th Lunar Planet. *Sci. Conf.*, 2043–2058.

Budde G, Burkhardt C., Kleine T. (2019) Molybdenum isotopic evidence for the late accretion of outer Solar System material to

Earth. *Nature Astronomy* https://doi.org/10.1038/s41550-019-0779-y.

Burbine T.H., McCoy T.J., Meibom A., Gladman B., Keil K. (2002) Meteoritic parent bodies: Their number and identification / Asteroids III, Bottke W.F., Cellino A., Paolicchi P., Binzel R.P. (eds), University of Arizona Press, Tucson, 653–667,

BVSP, 1981 — Basaltic Volcanism Study Project. Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets. Pergamon, New York, 1286 pp.

Cameron A.G.W., Benz W. (1991) The origin of the Moon and the single impact hypothesis: IV. *Icarus* **92**, 204–216.

Cammarano F., Goes S., Vacher P., Giardini D. (2003) Inferring upper-mantle temperatures from seismic velocities. *Phys. Earth Planet. Inter.* **138**, 197–222.

Cammarano F., Romanowicz B., Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C., Xu W. (2009) Inferring the thermochemical structure of the upper mantle from seismic data. *Geophys. J. Int.* **179**, 1169–1185.

Campbell I.H., O'Neill H.St.C. (2012) Evidence against a chondritic Earth. *Nature* **483**. doi:10.1038/nature10901.

Cano E.J., Sharp Z.D., Shearer C.K. (2020) Distinct oxygen isotope compositions of the Earth and Moon. *Nature Geosci.* **13**, 270–274.

Canup R. M. (2004) Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus* **168**, 433–456.

Canup R.M. (2012) Forming a Moon with an Earth-like composition via a giant impact. *Science* **338**, 1052–1055.

Canup R.M. (2014) Lunar-forming impacts: Processes and alternatives. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **372**. 20130175.

Canup R.M., Righter K., Dauphas N., Pahlevan K., Ćuk M., Lock S.J., Stewart S.T., Salmon J., Rufu R., Nakajima M., Magna T. (2023) Origin of the Moon. *Reviews in Mineralogy* & *Geochemistry* **89**, 53–102. https://doi.org/10.2138/ rmg.2023.89.02

Charlier B., Grove T.L., Namur O., Holtz F. (2018) Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **234**, 50–69.

Chenet H., Lognonné Ph., Wieczorek M., Mizutani H. (2006) Lateral variations of lunar crustal thickness from the Apollo seismic data set. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 1–14

Clayton R.N., Mayeda T.K. (1996) Oxygen-isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1999–2018.

Connolly J.A.D., Khan A. (2016) Uncertainty of mantle geophysical properties computed from phase equilibrium models. *Geophys. Res. Lett.* **43**, doi:10.1002/2016GL068239.

Ćuk M., Stewart S.T. (2012) Making the Moon from a fastspinning Earth: A giant impact followed by resonant despinning, *Science* **338**, 1047–1052.

Dauphas N. (2017) The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* **541**, 521–524.

Dauphas N., Burkhardt C., Warren P.H., Fang-Zhen T. (2014) Geochemical arguments for an Earth-like Moon-forming impactor. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **372**, 20130244.

1130

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1131

de Capitani C., Brown T.H. The computation of equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1987. V. 51. P. 2639–2652.

Demidova S.I., Nazarov M.A., Lorenz C.A., Kurat G., Brandstätter F., Ntaflos Th. (2007) Chemical composition of lunar meteorites and the lunar crust. *Petrology* **15**, 386–407.

Desch S.J., Robinson K.L. (2019) A unified model for hydrogen in the Earth and Moon: No one expects the Theia contribution. *Geochemistry* **79**, 125546.

Discussion Meeting Issue (2014) 'Origin of the Moon: challenges and prospects' organised and edited by David J. Stevenson and Alex N. Halliday. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **372**.

Draper D. S., duFrane S. A., Shearer, Jr, C. K., Dwarzski R. E., Agee C. B. (2006) High-pressure phase equilibria and element partitioning experiments on Apollo 15 green C picritic glass: Implications for the role of garnet in the deep lunar interior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2400–2416

Duffy T.S., Anderson D.L. (1989) Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle. *J. Geophys. Res.* **94**, 1895–1912.

Duke M.B., Gaddis L.R., Taylor G.J., Schmitt H.H. (2006) Development of the Moon. *Rev. Mineralogy & Geochemistry* **60**, 597–656.

Dyal P., Parkin C.W., Daily W.D. (1976) Structure of the lunar interior from magnetic field measurements. *7th. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, 3077–3095.

Dziewonski A., Anderson D.L. (1981) Preliminary reference Earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.* **25**, 297–356.

Elardo S.M., Draper D.S., Shearer Jr C.K. (2011) Lunar magma ocean crystallization revisited: Bulk composition, early cumulate mineralogy, and the source regions of the highlands Mg-suite // *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3024–3045.

Elkins-Tanton L.T., Bercovici D. (2014) Contraction or expansion of the Moon's crust during magma ocean freezing? *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* **372**, 20130240.

Elkins-Tanton L.T., Burgess S., Yin Q.-Z. (2011) The lunar magma ocean: Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **304**, 326–336.

Fabrichnaya O.B., Kuskov O.L. (1994) Constitution of the Moon: 1. Assessment of thermodynamic properties and reliability of phase relation calculations in the FeO-MgO-Al2O3-SiO2 system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **83**, 175–196.

Fabrichnaya O.B., Saxena S.K., Richet P., Westrum E.E. (2004) Thermodynamic Data, Models and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems. Springer.

Feldman W.C., Maurice S., Binder A.B., Barraclough B.L., Elphic R.C., Lawrence D.J. (1998) Fluxes of fast and epithermal neutrons from Lunar Prospector: Evidence for water ice at the lunar poles. *Science* **281**,1496–1500.

Gaffney A.M., Gross J., Borg L.E., Donaldson Hanna K.L., Draper D.S., Dygert N., Elkins-Tanton L.T., Prissel K.B., Prissel T.C., Steenstra E.S., van Westrenen W. (2023) Magmatic Evolution I: Initial Differentiation of the Moon. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **89**, 103–145.

Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. (2006) A seismic model of the lunar mantle and

constraints on temperature and mineralogy. *Phys. Earth Planet. Inter.* **159**, 140–166.

Galimov E.M., Krivtsov A.M. (2012) Origin of the Moon. New concept. Geochemistry and dynamics. De Gruyter, 168 pp.

Ganapathy R., Anders E. (1974) Bulk composition of the moon and earth estimated from meteorites. *Proc. 5th Lunar Conf. Suppl. 5. Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 1181–1206.

Garcia R.F., Gagnepain-Beyneix J., Chevrot S., Lognonné P. (2011) Very preliminary reference Moon model. *Phys. Earth Planet. Inter.* **188**, 96–113.

Garcia R.F., Khan A., Drilleau M., Margerin L., Kawamura T., Sun D., Wieczorek M.A., Rivoldini A., Nunn C., Weber R.C., Marusiak A.G., Lognonné P., Nakamura Y., Zhu P. (2019) Lunar Seismology: An update on interior structure models. *Space Sci. Rev.* **215** (50). https://doi.org/10.1007/s11214–019-0613-y.

Geiss J., Rossi A.P. (2013) On the chronology of lunar origin and evolution. Implications for Earth, Mars and the Solar System as a whole. *Astron. Astrophys. Rev.* **21**:68.

Georg, R.B.; Halliday, A.N.; Schauble, E.A.; Reynolds, B.C. (2007) Silicon in the Earth's core. *Nature* **447**, 1102–1106.

Goins N.R., Dainty A.M., Toksoz M.N. (1981) Lunar seismology: The internal structure of the Moon. *J. Geophys. Res.* **86**, 5061–5074.

Grimm R.E. (2013) Geophysical constraints on the lunar Procellarum KREEP Terrane. J. Geophys. Res.: Planets 118, 768–777.

Grimm R.E. (2023) Lunar mantle structure and composition inferred from Apollo 12 – Explorer 35 electromagnetic sounding. https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2305/2305.01462.pdf.

Grossman L., Larimer W. (1974) Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.* **12**, 71–101.

Gu L., Lin Y., Chen Y., Xu Y., Tang X., Hu S., Mao H., Li J. (2023) Measurement of ferric iron in Chang'e-5 impact glass beads. *Earth, Planets and Space* **75**:151

Gudkova T.V., Zharkov V.N. (2002) The exploration of the lunar interior using torsional oscillations. *Planet. Space Sci.* **50**, 1037–1048.

Gusev A., Kawano N., Petrova N. (2003) Gravitation Investigations on the SELENE mission and the existence of a lunar core. *Astron. Astroph. Trans.* **22**, 579–584.

Hagermann A., Tanaka S. (2006) Ejecta deposit thickness, heat flow, and a critical ambiguity on the Moon. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L19203.

Harada Y., Goossens S., Matsumoto K., Yan J., Ping J., Noda H., Haruyama J. (2014). Strong tidal heating in an ultralow-viscosity zone at the core-mantle boundary of the Moon. *Nat. Geosci.* **7**, 569–572.

Harris A.W., Kaula W.M. (1975) A co-accretional model of satellite formation. Icarus **24**, 516–524.

Hartmann W.K. (2014) The giant impact hypothesis: past, present (and future?). *Phil. Trans. R. Soc. A.* **372**: 20130249.

Hartmann W.K, Davis D.R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin. *Icarus* **24**, 504–515.

Hauri E.H., Saal A.E., Rutherford M.J., Van Orman J.A. Water in the Moon's interior: Truth and consequences (2015) *Earth Planet. Sci. Lett.* **409**, 252–264.

Haviland H.F, Weber R.C., Neal C.R., Lognonné P., Garcia R.F. (2022) The Lunar Geophysical Network Landing Sites Science Rationale. *The Planet. Sci.* J. **3**:40.

Herwartz D., Pack A., Friedrichs B., Bischoff A. (2014) Identification of the giant impactor Theia in lunar rocks. *Science* **344**, 1146–1150.

Hess P.C., Parmentier E.M. (1995) A model for the thermal and chemical evolution of the Moon's interior: implications for the onset of mare volcanism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 501–514.

Hiesinger H., Head J.W. (2006) New Views of Lunar Geoscience: An Introduction and Overview. New Views of the Moon. *Rev. Mineral. Geochem.* **60**, 1–81.

Hirschmann M.M. (2000) Mantle solidus: Experimental constrain and the effects of peridotite composition // *Geochem*. *Geophys. Geosystem* **1**, 2000GC000070.

Hood L.L. (1986) Geophysical constraints on the lunar interior / In: Origin of the Moon. Eds. Hartmann W.K., Phillips R.J., Taylor G.J. Houston, TX: LPI, 361–388.

Hood L.L., Jones J.H. (1987) Geophysical constraints on lunar bulk composition and structure: A reassessment. *J. Geophys. Res.* **92E**, 396 -410.

Hosono N., Karato S., Makino J., Saitoh T.R. (2019) Terrestrial magma ocean origin of the Moon. *Nature Geoscience* **12**, 418–423. https://doi.org/10.1038/s41561–019-0354–2

Hu S., He H., Ji J., Ji J., Lin Y., Hui H., Anand M., Tartèse R., Yan Y., Hao J., Li R., Gu L., Guo Q., He H., Ouyang Z. (2021) A dry lunar mantle reservoir for young mare basalts of Chang'E-5. *Nature* 2021. https://doi.org/10.1038/s41586-021-04107-9.

Hu X., Ma P., Yang Y., Zhu M-H., Jiang T., Lucey P.G., Sun L., Zhang H., Li C., Xu R., He Z., Lin H., Huang C., Sun Y. (2019) Mineral abundances inferred from in situ reflectance measurements of Chang'E-4 landing site in South Pole-Aitken basin. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 9439–9447.

Ida S., Canup R.M., Stewart G.R. (1997) Lunar accretion from an impact-generated disk. *Nature* **389**, 353–357.

Ivanov M.A., Hiesinger H., van der Bogert C.H., Orgel C., Pasckert J.H., Head J.W. (2018) Geologic history of the northern portion of the South Pole-Aitken basin on the Moon. *J. Geophys. Res.: Planets* **123**, 2585–2612.

Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323–337.

Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A., Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.

Jing J-J., Lin Y., Knibbe J.S., van Westrenen W. (2022) Garnet stability in the deep lunar mantle: Constraints on the physics and chemistry of the interior of the Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **584**, id. 117491.

Johnson T.E., Morrissey L.J., Nemchin A.A., Gardiner N.J., Snape J.F. (2021) The phases of the Moon: modelling crystallisation of the lunar magma ocean through equilibrium thermodynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **556**, id. 116721.

Jolliff B.L. (2021) Science and exploration of the Moon: Overview. Oxford Research Encyclopedias, Planetary Science. https://doi.org/10.1093/acrefore/9780190647926.013.19. Jolliff, B.L., Gillis, J.J., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Wieczorek, M.W. (2000) Major lunar crustal terranes. Surface expressions and crust–mantle origins. *J. Geophys. Res.* **105**, 4197–4216.

Jones A.G., Evans R.L., Eaton D.W. (2009) Velocity– conductivity relationships for mantle mineral assemblages in Archean cratonic lithosphere based on a review of laboratory data and Hashin–Shtrikman extremal bounds. *Lithos*. **109**, 131–143.

Jones J.H., Delano J.W. (1989) A three component model for the bulk composition of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 513–527.

Jones J.H., Palme H. (2000) Geochemical constraints on the origin of the Earth and Moon. Origin of the Earth and Moon / Eds. Canup R.M. Tucson: Univ. Arizona Press, 197–216.

Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Rev.* **110**, 127–147.

Karato S. (1993) Importance of anelasticity in the interpretation of seismic tomography. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1623–1626.

Karato S.-I. (2013) Geophysical constraints on the water content of the lunar mantle its implications for the origin of the Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **384**, 144–153.

Kawamura T., Lognonné P., Nishikawa Y., Tanaka S. (2017) Evaluation of deep moonquake source parameters: Implication for fault characteristics and thermal state. J. *Geophys. Res.: Planets* **122**, 1487–1504.

Keihm S.J., Langseth M.G. (1977) Lunar thermal regime to 300 km. *Proc. 8th Lunar Sci. Conf.*, 499–514.

Kennet B.L.N., Engdahl E.R. (1991) Traveltimes for global earthquake location and phase identification. *Geophys. J. Int.* **105**, 429–465.

Khan A., Connolly J.A.D. (2008) Constraining the composition and thermal state of Mars from inversion of geophysical data. *J. Geophys. Res.: Planets.* **113**, E07003.

Khan A., Mosegaard K. (2000) New information on the deep lunar interior from an inversion of lunar free oscillation periods. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 1791–1794.

Khan A., Mosegaard K. (2002) An inquiry into the lunar interior — a non linear inversion of the Apollo seismic data. *J. Geophys. Res.* **107**, doi:10.1029/2001JE001658.

Khan A., Connolly J.A.D., Taylor S.R. (2008) Inversion of seismic and geodetic data for the major element chemistry and temperature of the Earth's mantle. *J. Geophys. Res.* **113**, B09308.

Khan A., Connolly J.A.D., Maclennan J., Mosegaard K. (2007) Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state. *Geophys. J. Int.* **168**, 243–258.

Khan A., Connolly J.A.D., Olsen N., Mosegaard K. (2006a) Constraining the composition and thermal state of the Moon from an inversion of electromagnetic lunar day-side transfer functions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 579–598.

Khan A., Maclennan J., Taylor S.R., Connolly J.A.D. (2006b) Are the Earth and the Moon compositionally alike? Inferences on lunar composition and implications for lunar origin and evolution from geophysical modeling. *J. Geophys. Res.* **111**, E05005.

Khan A., Connolly J.A.D., Pommier A., Noir J. (2014) Geophysical evidence for melt in the deep lunar interior and implications for lunar evolution. *J. Geophys. Res. Planets* **119**, 2197–2221.

1132

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1133

Khan A., Mosegaard K., Rasmussen K.L. (2000) A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1591–1594.

Khan A., Pommier A., Neumann G., Mosegaard K. (2013) The lunar moho and the internal structure of the Moon: A geophysical perspective. *Tectonophys.* **609**, 331–352.

Khan A., Sossi P.A., Liebske C., Rivoldini A., Giardini D. (2022) Geophysical and cosmochemical evidence for a volatilerich Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **578**, 117330.

Kirk R.L., Stevenson D.J. (1989) The competition between thermal contraction and differentiation in the stress history of the Moon. *J. Geophys. Res.* **94**, 12133–12144.

Konrad W., Spohn T. (1997) Thermal history of the Moon: Implications for an early core dynamo and post-accretional magmatism. *Adv. Space Res.* **19**, 1511–1521.

Kronrod V.A., Kuskov O.L. (2011) Inversion of seismic and gravity data for the composition and core sizes of the Moon. *Izv. Phys. Solid Earth* **47**, 711–730.

Kronrod E., Matsumoto K., Kuskov O.L., Kronrod V, Yamada R., Kamata S. (2022) Towards geochemical alternatives to geophysical models of the internal structure of the lunar mantle and core. *Adv. Space Sci.* **69**, 2798–2824. https://doi. org/10.1016/j.asr.2022.01.012.

Kuskov O.L. (1995) Constitution of the Moon: 3. Composition of middle mantle from seismic data. *Phys. Earth Planet. Inter.* **90**, 55–74.

Kuskov O.L. (1997) Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data. *Phys. Earth Planet. Inter.* **102**, 239–257.

Kuskov O.L., Belashchenko D.K. (2016) Molecular dynamics estimates for the thermodynamic properties of the Fe–S liquid cores of the Moon, Io, Europa, and Ganymede. *Sol. Syst. Res.* 50, 165–183. https://doi.org/10.1134/S0038094616030035.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (1998a) Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core. *Phys. Earth Planet Inter.* **107**, 285-306.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (1998b) A model of the chemical differentiation of the Moon. *Petrology*. **6**, 564–582.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Annersten H. (2006) Inferring upper-mantle temperatures from seismic and geochemical constraints: Implications for Kaapvaal craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* **244**, 133–154.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Hood L.L. (2002) Geochemical constraints on the seismic properties of the lunar mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **134**, 175–189.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Prokof'ev A.A. (2011) Thermal structure and thickness of the lithospheric mantle underlying the Siberian Craton from the Kraton and Kimberlit superlong seismic profiles. *Izv. Phys. Solid Earth.* **47**, 155–175.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Kronrod E.V. (2014a) Thermochemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **235**, 84–95.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Prokof'ev A.A., Pavlenkova N.I. (2014b) Petrological–geophysical models of the internal structure of the lithospheric mantle of the Siberian craton. *Petrology*. **22**, 17–44.

Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. (2019a) Thermochemical constraints on the lunar bulk composition and the

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

structure of a three-layer mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **286**, 1–12.

Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. (2019b) Geochemical constraints on the cold and hot models of the Moon's interior: 2–Three-layer mantle. *Solar System Research.* **53** (2), 75–90.

Kuskov O.L., Fabrichnaya O.B. (1994) Constitution of the Moon: 2. Composition and seismic properties of the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 83, 197–216. doi:10.1016/0031-9201(94)90089-2.

Kuskov O.L., Fabrichnaya O.B., Galimsyanov R.F., Truskinovsky L.M. (1989) Computer simulation of the phase diagram for the MgO–SiO₂ system at P-T parameters of the mantle transition zone. *Phys. Chem. Minerals.* **16**, 442–454.

Kuskov O.L., Shapkin A.I., Sidorov Yu.I. (1996) The scope for hydrosilicates to exist in the lunar mantle. *Geochem. Int.* **33** (10), 67–79.

Laneuville M., Wieczorek M.A., Breuer D., Tosi N. (2013) Asymmetric thermal evolution of the Moon. *J. Geophys. Res.*: *Planets* **118**, 1435–1452.

Langseth M.G., Keihm S.J., Peters K. (1976) Revised lunar heat flow values. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 7th, 3143–3171.

Lemelin M., Lucey P.G., Miljkovic K., Gaddis L.R., Hare T., Ohtake M. (2019) The compositions of the lunar crust and uppermantle: Spectral analysis of the inner rings of lunar impact basins. *Planet. Space Sci.* **165**, 230–243.

Lewis J.S. (1997) Physics and Chemistry of the Solar System. San Diego: Acad. Press.

Li C., Liu D., Liu B., Ren X., Liu J., He Z., Zuo W., Zeng X., Xu R., Tan X., Zhang X., Chen W., Shu R., Wen W., Su Y., Zhang H., Ouyang Z. (2019) Chang'E-4 initial spectroscopic identification of lunar far-side mantle-derived materials. *Nature* **569**, 378–382.

Liebermann R.C., Ringwood A.E. (1976) Elastic properties of anortite and the nature of the lunar crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 69–74.

Lock S.J., Bermingham K.R., Parai R., Boyet M. (2020) Geochemical constraints on the origin of the Moon and preservation of ancient terrestrial heterogeneities. *Space Sci. Rev.* **216**:109.

Lock S.J., Stewart S.T., Petaev M.I., Leinhardt Z., Mace M.T., Jacobsen S.B., Cuk M. (2018) The origin of the Moon within a terrestrial synestia. *J. Geophys. Res. Planets.* **123**, 910–951.

Lodders K. (1998) A survey of shergottite, nakhlite and chassigny meteorites whole-rock compositions. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A183-A190.

Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591**, 1220–1247.

Lognonné P. (2005) Planetary seismology. Annu. Rev. Earth Planet. 33, 571-604.

Lognonné P., Gagnepain-Beyneix J., Chenet H. (2003) A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **211**, 27–44.

Lognonné P., Johnson C. (2007) Planetary seismology / Shubert G. (Ed.), Planets and Moons. In: Treatise in Geophysics **10**. Elsevier., 69–122 (Chapter 4).

КУСКОВ и др.

Longhi J. (2006) Petrogenesis of picritic mare magmas: Constraints on the extent of early lunar differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5919–5934.

Lucey P.G., Taylor G.J., Malaret E. (1995) Abundance and distribution of iron on the Moon. *Science*. **268** (5214), 1150–1153.

Lyubetskaya T., Korenaga J. (2007) Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *J. Geophys. Res.* **112**, B03211.

Marov M.Ya., Slyuta E.N. (2021) Early steps toward the lunar base deployment: Some prospects. *Acta Astronautica*. **181**., 28–39.

Matsumoto K., Yamada R., Kikuchi F., Kamata S., Ishihara Y., Iwata T., Hanada H., Sasaki S. (2015) Internal structure of the Moon inferred from Apollo seismic data and selenodetic data from GRAIL and LLR. *Geophys. Res. Lett.* **42**. doi:10.1002/2015GL065335.

Matsuyama I., Nimmo F., Keane J.T., Chan N.H., Taylor G.J., Wieczorek M.A., Kiefer W.S., Williams J.G. (2016) GRAIL, LLR, and LOLA constraints on the interior structure of the Moon. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 8365–8375.

Maurice M., Tosi N., Schwinger S., Breuer D., Kleine T. (2020) A long-lived magma ocean on a young Moon. *Sci. Adv.* **6** (28). eaba8949.

McDonough W.F. (1990) Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **101**, 1–18.

McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.

McSween H.Y., McLennan S.M. (2014) Mars / Treatise on Geochemistry. 2.10, 251–300.

McSween H.Y., Mittlefehldt D.W., Beck A.W., Mayne R. G., McCoy T.J. (2010) HED meteorites and their relationship to the geology of Vesta and the Dawn mission. In: Russell C., Raymond C. (eds) The Dawn Mission to Minor Planets 4 Vesta and 1 Ceres. Springer, New York, 141–174.

Meier M.M.M., Reufer A., Wieler R. (2014) On the origin and composition of Theia: Constraints from new models of the Giant Impact. *Icarus* **242**, 316–328.

Melosh H. J. (2014) New approaches to the Moon's isotopic crisis. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **14** 372, 20130168.

Melosh H. J., Kendall J., Horgan B., Johnson B. C., Bowling T., Lucey P. G., Taylor G. J. (2017). South Pole–Aitken basin ejecta reveal the Moon's upper mantle. *Geology*. **45**(12), 1063–1066.

Mittlefehldt D.W. (1979) The nature of asteroidal differentiation processes: Implications for primordial heat sources. *Proc. 10-th Lunar. Planet. Sci. Conf.*, 1975–1993.

Morgan J.W., Hertogen J., Anders E. (1978) The moon: Composition determined by nebular processes. *Moon Planets* 18, 465–478. https://doi.org/10.1007/BF00897296.

Moriarty D.P., Dygert N., Valencia S.N., Watkins R.N., Petro N.E. (2021a) The search for lunar mantle rocks exposed on the surface of the Moon. *Nature Comm.* **12**, 4659.

Moriarty D.P., Watkins R.N., Valencia S.N. (2021b) Evidence for a stratified upper mantle preserved within the South Pole– Aitken Basin. *J. Geophys. Res: Planets* **121**. id. e2020JE006589. Mosegaard K., Tarantola A. (1995) Monte Carlo sampling of solutions to inverse problems. J. Geophys. Res. 100, 12431–12447.

Moynier F., Agranier A., Hezel D.C., Bouvier A. (2010) Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**, 359–366.

Mueller S., Taylor G.J., Phillips, R.J. (1988) Lunar composition: A geophysical and petrological synthesis. *J. Geophys. Res.* **93**, 6338–6352.

Nakajima M., Stevenson D.J. (2018) Inefficient volatile loss from the Moon-forming disk: reconciling the giant impact hypothesis and a wet Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **487**,117–126.

Nakamura J., Latham G., Lammlein D., Ewing M., Duennebier F., Dorman J. (1974) Deep lunar interior inferred from recent seismic data. *Geophys. Res. Lett.* **1**, 137 – 140.

Nakamura Y. (1983) Seismic velocity structure of the lunar mantle. J. Geophys. Res. 88, 677–686.

Nakamura Y., Koyama J. (1982) Seismic Q of the lunar upper mantle. J. Geophys. Res. 87, 4855–4861.

Nazarov M.A., Aranovich L.Y., Demidova S.I., Ntaflos T., Brandstätter F. (2011) Aluminous enstatites of lunar meteorites and deep-seated lunar rocks. *Petrology* **19**, 1–13.

Neal C.R. (2001) Interior of the Moon: The presence of garnet in the primitive deep lunar mantle. *J. Geophys. Res.: Planets.* **106**, 27865–27885.

Neal C.R. (2009) The Moon 35 years after Apollo: What's left to learn? *Chemie der Erde* **69**, 3–43.

Neal C.R., Taylor L.A. (1992) Petrogenesis of mare basalts: A record of lunar volcanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2177–2212.

Neumann G.A., Zuber M.T., Smith. D.E., Lemoine F.G. (1996) The lunar crust: global structure and signature of major basins. *J. Geophys. Res.* **101**, 16841–16863.

Newcombe M.E., Nielsen S.G., Peterson L.D., Wang J., Alexander C.M.O'D., Sarafian A.R., Shimizu K., Nittler L.R., Irving A.J. (2023) Degassing of early-formed planetesimals restricted water delivery to Earth. *Nature* **615**, 854–857

Newsom H.E., Taylor S.R. (1989) Geochemical implications of the formation of the Moon by a single giant impact. *Nature* **338**, 29–34.

Nielsen S.G., Bekaert D.V., Auro M. (2021) Isotopic evidence for the formation of the Moon in a canonical giant impact. *Nat. Commun.* 12, 1817. https://doi.org/10.1038/s41467-021-22155-7.

Nimmo F., Faul U.H., Garnero E.J. (2012) Dissipation at tidal and seismic frequencies in a melt-free Moon. *J. Geophys. Res.* **117**, E09005.

Nunn C., Garcia R.F., Nakamura Y., Marusiak A.G., Kawamura T., Sun, D., Margerin L., Weber R., Drilleau M., Wieczorek M.A., Khan A., Rivoldini A., Lognonne P., Zhu P. (2020) Lunar seismology: A data and instrumentation review. *Space Sci. Rev.* **216**, id. 89.

Okabayashi S., Yokoyama T., Hirata T., Terakado K., Galimov E.M. (2020) Iron isotopic composition of very lowtitanium basalt deduced from iron isotopic signature in Luna 16, 20 and 24 soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **269**, 1–14.

1134

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1135

O'Neill H.St.C. (1991) The origin of the Moon and the early history of the Earth — A chemical model. Part 1: The Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1135–1157.

Pahlevan K. (2018) Telltale tungsten and the Moon. *Nat. Geosci.* **11**, 16–18.

Pahlevan K., Stevenson J. (2007) Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant impact. *Earth Planet. Sci. Lett.* **262**, 438–449.

Paige D.A., Siegler M.A. (2016) New constraints on lunar heat flow rates from LRO Diviner Lunar Radiometer Experiment polar observations. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **47**, 2753.

Paige D.A., Siegler M.A., Zhang J.A., Hayne P.O., Foote E.J. (2010). Diviner lunar radiometer observations of cold traps in the moon's south polar region. *Science* **330**, 479–482.

Pavlov D.A., Williams J.G., Suvorkin V.V. (2016) Determining parameters of Moon's orbital and rotational motion from LLR observations using GRAIL and IERS-recommended models. *Celest. Mech. Dyn. Astr.* **126**, 61–88.

Petrova N.K., Nefedyev Y.A., Zagidullin A.A., Andreev A.O. (2018) Use of an analytical theory for the physical libration of the Moon to detect free nutation of the lunar core. *Astronomy Reports*. **62**, 1021–1025.

Poitrasson F., Zambardi T., Magna T., Neal C.R. (2019) A reassessment of the iron isotope composition of the Moon and its implications for the accretion and differentiation of terrestrial planets. *Geochimica Cosmochimica Acta* **267**, 257–274.

Polyakov V. B. (2009) Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science* **323**, 912–914.

Pommier A., Walter M.J., Hao M., Yang J., Hrubiak R. (2024) Acoustic and electrical properties of Fe-Ti oxides with application to the deep lunar mantle. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **628**, 118570.

Prissel T.C., Gross J. (2020) On the petrogenesis of lunar troctolites: New insights into cumulate mantle overturn & mantle exposures in impact basins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **551**, 116531.

Qian W., Wang W., Zou F., Wu Z. (2018) Elasticity of orthoenstatite at high pressure and temperature: Implications for the origin of low V_p/V_s zones in the mantle wedge. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 665–673.

Raevskiy S.N., Gudkova T.V., Kuskov O.L. et al. (2015) On reconciling the models of the interior structure of the moon with gravity data. Izv., *Phys. Solid Earth* 51, 134–142. https://doi.org/10.1134/S1069351315010127.

Rai N., van Westrenen W. (2014) Lunar core formation: New constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **388**, 343–352.

Rasmussen K., Warren P. (1985) Megaregolith thickness, heat flow, and the bulk composition of the Moon. *Nature* 313, 121–124. https://doi.org/10.1038/313121a0.

Reufer A., Meier M.M.M., Bentz W., Wieler R. (2012) A hitand-run giant impact scenario. *Icarus* 221, 296–9.

Righter K., Drake M. J. (1997) A magma ocean on Vesta: core formation and petrogenesis of eucrites and diogenites. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 929–944.

Ringwood A.E. (1977) Basaltic magmatism and the bulk composition of the Moon. I. Major and Heat-Producing Elements. *The Moon* **16**, 389–423.

Ringwood A.E. (1979) Origin of the Earth and Moon. New York: Springer, 295 p.

Ringwood A.E., Essene E. (1970) Petrogenesis of Apollo 11 basalts, internal constitution and origin of the Moon. *Proc. Apollo 11th Lunar Sci. Conf.* **1**, 769–799.

Ringwood A. E., Kesson S. E. (1976). A dynamic model for mare basalt petrogenesis. *7th Lunar Science Conf.* **2**, 1697–1722.

Robinson K.L., Taylor G.J. (2014) Heterogeneous distribution of water in the Moon. *Nature Geoscience* **7**, 401–408.

Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H.J. (2015) Formation of the Earth's core. Treatise on Geophysics — Evolution of the Earth, second ed. / Stevenson, D. (Ed.), **9**, 43–79.

Rufu R., Aharonson O., Perets H.B. (2017) A multiple-impact origin for the Moon. *Nature Geosci.* doi: 10.1038/NGEO2866.

Ruzicka A., Snyder G.A., Taylor L.A. (2001) Comparative geochemistry of basalts from the Moon, Earth, HED asteroid, and Mars: Implications for the origin of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 979–997.

Saal A.E., Hauri E.H., Lo Cascio M., Van Orman J.A., Rutherford M.C., Cooper R.F. (2008) Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. *Nature* **454**, 192–195.

Sakai R., Nagahara H., Ozawa K., Tachibana S. (2014) Composition of the lunar magma ocean constrained by the conditions for the crust formation. *Icarus* **229**, 45–56.

Samuel H., Ballmer M. D., Padovan S., Tosi N., Rivoldini A., Plesa A.-C. (2021) The thermo-chemical evolution of Mars with a strongly stratified mantle. *J. Geophys. Res.: Planets* **126**, e2020JE006613.

Samuel H., Drilleau M., Rivoldini A., Xu Z., Huang Q., Garcia R.F., Lekic V., Irving J.C.E, Badro J., Lognonné P.H., Connolly J.A.D., Kawamura T., Gudkova T., Banerdt W.B. (2023) Geophysical evidence for an enriched molten silicate layer above Mars' core. *Nature* **622**, doi: 10.1038/s41586-023-06601-8.

Saxena S.K., Chatterjee N. (1986) Thermochemical data on mineral phases: The system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *J. Petrology* **27**, 827–842.

Saxena S.K., Eriksson G. (1984) Theoretical computation of mineral assemblages in pyrolite and lherzolite. *J. Petrol.* **24**, 538–555.

Saxena S.K., Shen G. (1992) Assessed data on heat capacity, thermal expansion, and compressibility for some oxides and silicates. *J. Geophys. Res.* **97**, 19813–19826.

Schmidt M.W., Kraettli G. (2022) Experimental crystallization of the lunar magma ocean, initial selenotherm and density stratification, and implications for crust formation, overturn and the bulk silicate Moon composition. *J. Geophys. Res.: Planets* **127**. id. e2022JE007187.

Schubert G., Spohn T., Reynolds R.T. (1986) Thermal histories, compositions and internal structures of the moons in the Solar systems. Satellites / Eds. J. A. Burns, M.S. Matthews. Tucson: Univ. of Arizona Press, 224–292.

Schwinger S., Breuer D. (2022) Employing magma ocean crystallization models to constrain structure and composition of the lunar interior. *Phys. Earth Planet. Inter.* **322**, 106831.

Shearer C.K., Hess P.C., Wieczorek M.A. Pritchard M.E., Parmentier E.M., Borg L.E., Longhi J., Elkins-Tanton L.T.,

Neal C.R., Antonenko I., Canup R.M., Halliday A.N., Grove T.L., Hager B.H., Lee D-C., Wiechert U. (2006) Thermal and magmatic evolution of the Moon. *Rev. Mineral. Geochem.* **60**, 365–518.

Sheng Si-Z., Su B., Wang S-J., Chen Y., Li Q-L., Wang H., Hui H., Wu S., Zhang B., Yuan J-Y. (2024) Orthopyroxene-dominated upper mantle melting built the early crust of the Moon. *Communications Earth & Environment* **5**,403.

Siegler M.A., Smrekar S.E. (2014) Lunar heat flow: Regional prospective of the Apollo landing sites. *J. Geophys. Res.*: *Planets* **119**, 47–63.

Siegler M., Nagihara S., Grott M., Warren P., Paige D., Kiefer W., Smrekar S., Wieczorek M. (2020) Lunar Heat Flow: Global Predictions and Reduced Heat Flux. *Science Definition Team for Artemis* 2017.

Snyder G.A., Taylor L.A., Neal C.R. (1992) A chemical model for generating the source of mare basalts: Combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3809–3823.

Solomon S.C. (1986) On the early thermal state of the Moon / Origin of the Moon / Hartmann W.K. et al. (Eds). Houston, TX: LPI, 435–452.

Sossi P.A., Moynier F. (2017) Chemical and isotopic kinship of iron in the Earth and Moon deduced from the lunar Mg-Suite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **471**, 125–135.

Steenstra E.S., Berndt J., Klemme S., Fei Y., van Westrenen W. (2020) A possible high-temperature origin of the Moon and its geochemical consequences. *Earth Planet. Sci. Lett.* **538**, 116222.

Steinberger B., Zhao D., Werne S.C. (2015) Interior structure of the Moon: Constraints from seismic tomography, gravity and topography. *Phys. Earth Planet. Inter.* **245**, 26–39.

Stevenson D.J. Origin of the Moon — The collision hypothesis (1987) *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 271–315.

Stixrude L., Jeanloz R. (2015) Constraints on seismic models from other disciplines — Constraints from mineral physics on seismological models / *Treatise on Geophysics, Seismology and the Structure of the Earth*, **1**, 829–852.

Sun L., Lucey P.G. (2024) High Mg# orthopyroxenite exposure sites around the South Pole-Aitken basin: Candidate mantle exposures. *55th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1435.

Svetsov V.V., Pechernikova G.V., Vityazev A.V. (2012) A model of Moon formation from ejecta of macroimpacts on the Earth. *43rd Lunar Planet. Sci. Conf.* 1808.

Tao S., Shi Y-L., Zhu B-J. (2023) Preliminary analysis of the relationship between the thermal stress of the Moon in cooling process and moonquake mechanisms. *Chinese J. Geophys.* **66**, 3730–3746.

Taylor G.J. (2013) The bulk composition of Mars. *Chemie der Erde-Geochemistry* **73**, 401–420.

Taylor G.J., Wieczorek M.A. (2014) Lunar bulk chemical composition: a post-Gravity Recovery and Interior Laboratory reassessment. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **372**: 20130242.

Taylor R. (2016) The Moon. Acta Geochim. 35, 1-13

Taylor S.R. (1982) Planetary Science: A Lunar Perspective. Houston. TX. LPI. 481 pp.

Taylor S.R. (1987) The unique lunar composition and its bearing on the origin of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1297–1309.

Taylor S.R., Jakes P. (1977) Geochemical zoning and early differentiation in the Moon / J.H. Pimeroy and N.J. Hubbard (Editors). The Soviet-American Conference on Cosmochemistry of the Moon and planets. NASA U.S. Government Print. Office, Washington, DC 20402, 55–61.

Taylor S.R, Taylor G.J., Taylor L.A. (2006) The Moon: A Taylor perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 594–5918.

Toksoz M.N. (1974) Geophysical data and the interior of the Moon. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2, 151–177.

Urey H.C. (1951) The origin and development of the earth and other terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1** (4–6), 209–277.

van Kan Parker M., Sanloup C., Sator N., Guillot B., Tronche E.J., Perrillat J.-P., Mezouar M., Rai N., van Westrenen W. (2012) Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior. *Nat. Geosci.* **5**, 186–189.

Wanke H., Dreibus G. (1986) Geochemical evidence for the formation of the Moon by impact-induced fission of the proto-Earth. Origin of the Moon / Eds. W.K. Hartmann, R.J. Phillips and G.J. Taylor, Lunar Planet. Inst., Houston, 649–672.

Wade J., Wood B.J. (2016) The oxidation state and mass of the Moon-forming impactor. *Earth Planet. Sci. Lett.* **442**, 186–193.

Walterová M., Běhounková M., Efroimsky M. (2023). Is there a semi-molten layer at the base of the lunar mantle? *J. Geophys. Res.: Planets* **128**, e2022JE007652.

Warren P.H. (2005) "New" lunar meteorites: implications for composition of the global lunar surface, lunar crust, and the bulk Moon. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 477–506.

Warren P.H., Rasmussen K.L. (1987) Megaregolith insulation, internal temperatures, and bulk uranium content of the Moon. *J. Geophys. Res.* **92**(B5), 3453–3465.

Watters T.R., Robinson M.S., Banks M.E., Tran T., Denevi B.W. (2012) Recent extensional tectonics on the Moon revealed by the Lunar Reconnaissance Orbiter Camera. *Nat. Geosci.* **5**, 181–185.

Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. (2011) Seismic detection of the lunar core. *Science* **331**, 309–312.

Wei G., Li X., Gan H., Shi Y. (2023) Retrieval of lunar polar heat flow from Chang'E-2 microwave radiometer and Diviner observations. *Front. Astron. Space Sci.* **10**,1179558.

Weidenschilling S.J., Greenberg R., Chapman C.R., Herbert F., Davis D.R., Drake M. J., Jones J., Hartmann W. K. (1986) Origin of the Moon from a circum terrestrial disk. Origin of the Moon / (eds.: W.K. Hartman et al.). Lunar Planet. Inst., Houston, 731–762.

Wiechert U., Halliday A.N., Lee D.C., Synder G.A., Taylor L.A., Rumble D. (2001) Oxygen isotopes and the moon-forming giant impact. *Science* **294**(5541), 345–348.

Wieczorek M.A., Phillips R.J. (2000) The "Procellarum KREEP Terrane": Implications for mare volcanism and lunar evolution. *J. Geophys. Res.* **105E**, 20417–20430.

Wieczorek M.A., Jolliff B.J., Khan A., Pritchard M.E., Weiss B.J., Williams J.G., Hood L.L., Righter K., Neal C.R., Shearer C.K., McCallum I.S., Tompkins S., Hawke B.R., Peterson C., Gillis J.J., Bussey B. (2006) The constitution and

structure of the lunar interior. *Rev. Mineral. Geochem.* **60**, 221–364.

Wieczorek M.A., Neumann G.A., Nimmo F., Kiefer W.S., Taylor G.J., Melosh H.J., Phillips R.J., Solomon S.C., Andrews-Hanna J.C., Asmar S.W., Konopliv A.S., Lemoine F.G., Smith D.E., Watkins M.M., Williams J.G., Zuber M.T. (2013) The crust of the Moon as seen by GRAIL. *Science* **339**, 671–675.

Williams J.G., Boggs D.H., Yoder C.F., Ratcliff J.T., Dickey J.O. (2001) Lunar rotational dissipation in solid body and molten core. *J. Geophys. Res.* **106**, 27933–27968.

Williams J.G., Boggs D.H. (2015) Tides on the Moon: Theory and determination of dissipation. *J. Geophys. Res.*: *Planets* 120, 689–724. doi:10.1002/2014je004755.

Williams J.G., Konopliv A.S., Boggs D.H., Park R.S., Yuan D-N., Lemoine F.G., Goossen S., Mazarico E., Nimmo F., Weber R.C., Asmar S.W., Melosh H.J., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Watkins M.M., Wieczorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S, Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. (2014) Lunar interior properties from the GRAIL mission. *J. Geophys. Res.: Planets.* doi: 10.1002/2013JE004559.

Wissing R., Hobbs D. (2020) A new equation of state applied to planetary impacts II. Lunar-forming impact simulations with a primordial magma ocean. *Astronom. Astrophys.* **643**. A40.

Wood M.C., Gréaux S., Kono Y., Kakizawa S., Ishikawa Y., Inoué S., Kuwahara H., Higo Y., Tsujino N., Irifune T. (2024) Sound velocities in lunar mantle aggregates at simultaneous high pressures and temperatures: Implications for the presence of garnet in the deep lunar interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **641**, 118792.

Xiao L., Head J.W. (2020) Geological characteristics of the Moon. Oxford Research Encyclopedias, Planetary Science. https://doi.org/10.1093/acrefore/9780190647926.013.90.

Yamada R., Matsumoto K., Kikuchi F., Sasaki S. (2014) Error determination of lunar interior structure by lunar geodetic data on seismic restriction. *Phys. Earth Planet. Inter.* **231**, 56–64.

Yamamoto S., Nagaoka H., Ohtake M., Kayama M., Karouji Y., Ishihara Y., Haruyama J. (2023) Lunar mantle composition based on spectral and geologic analysis of low-Ca pyroxene and olivine-rich rocks exposed on the lunar surface. *J. Geophys.Res.: Planets.* **128**, e2023JE007817.

Yanai K. (1997) General view of twelve martian meteorites. *Mineral. J.* **19**, 65–74.

Yang B., Wang Y. (2023) Analysis of reliability and accuracy of lunar core detection based on Apollo moonquake observation. *Front. Astron. Space Sci.* **10**:1217990. doi: 10.3389/ fspas.2023.1217990.

1137

Yang H., Zhao W. (2015) Improved views of the Moon in the early twenty first century: A Review. *Earth Moon Planets* **114**, 101–135.

Yang X. (2012) Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine, clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle. Earth Planet. Sci. Lett. **317–318**, 241–250.

Yang Z., Wang G., Xu Y., Zeng Y., Zhang Z. (2022) A review of the lunar ¹⁸²Hf-¹⁸²W isotope system research. *Minerals* **12**, 759.

Yoshizaki T., McDonough W.F. (2020) The composition of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 273, 137–162.

Yu S., Tosi N., Schwinger S., Maurice M., Breuer D., Xiao L. (2019) Overturn of ilmenite-bearing cumulates in a rheologically weak lunar mantle. *J. Geophys. Res.: Planets* **124**, 418–436.

Zhang D., Li X., Li Q., Lang L., Zheng Y. (2014) Lunar surface heat flow mapping from radioactive elements measured by Lunar Prospector, *Acta Astronaut.*, **99**, 85–91.

Zhang J., Liu J. (2024) Thorium anomaly on the lunar surface and its indicative meaning. *Acta Geochim.* **43**, 507–519.

Zhang J., Head J.W., Liu J., Potter R.W.K. (2023) Lunar Procellarum KREEP Terrane (PKT) stratigraphy and structure with depth: Evidence for significantly decreased Th concentrations and thermal evolution consequences. *Remote Sens.* **15**, 1861.

Zhang N., Parmentier E.M., Liang Y. (2013) A 3D numerical study of the thermal evolution of the Moon after cumulate mantle overturn: The importance of rheology and core solidification. *J. Geophys. Res. Planets* **118**, 1789–1804.

Zhu M.-H., Wünnemann K., Potter R.W.K., Kleine T., Morbidelli A. (2019) Are the Moon's nearside-farside asymmetries the result of a giant impact? *J. Geophys. Res. Planets* **124**. https://doi.org/10.1029/2018JE005826.

CHEMICAL COMPOSITION, MINERALOGY, AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE MANTLE OF THE MOON: A REVIEW

O. L. Kuskov^{a,*}, E. V. Kronrod^a, V. A. Kronrod^a

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ol_kuskov@mail.ru

Received May 21, 2024 Revised July 14, 2024 Accepted August 06, 2024

The problem of the internal structure plays a special role in the geochemistry and geophysics of the Moon. The main sources of information about the chemical composition and physical state of the deep interior are seismic experiments of the Apollo expeditions, gravity data from the GRAIL mission, geochemical and isotopic studies of lunar samples. Despite the high degree of similarity of terrestrial and lunar matter in the isotopic composition of a number of elements, the question of the similarity and/or difference in the composition of the silicate shells of the Earth and its satellite in relation to the main elements remains unresolved. The review article summarizes and critically analyzes information on the composition and structure of the Moon, examines the main contradictions between geochemical and geophysical classes of mantle structure models both within each class and between the classes, related to the estimation of the abundance of the major element oxides Fe, Mg, Si, Al, Ca, and analyzes bulk silicate Moon (BSM) models. The principles of the approach to modeling the internal structure of a planetary body, based on the joint inversion of an integrated set of selenophysical, seismic, and geochemical parameters combined with calculations of phase equilibria and physical properties, are presented. Two new classes of the chemical composition of the Moon, enriched in silica ($\sim 50\%$ SiO₂) and ferrous iron (11-13% FeO, Mg# 79-81) in relation to the bulk composition of the silicate component of the Earth (BSE) are discussed — models E with terrestrial concentrations of CaO and Al₃O₃ (Earth-like models) and models M with higher refractory oxide content (Moon-like models), which determine the features of the mineralogical and seismic structure of the lunar interior. The probabilistic distribution of geochemical (oxide concentrations) and geophysical (P-, S-wave velocities and density) parameters in the four-layer lunar mantle within the range of permissible selenotherms was obtained. Systematic differences in the content of rock-forming oxides in the silicate shells of the Earth and the Moon have been revealed. Calculations of the mineral composition, P-, S-wave velocities, and density of the E/M models and two classes of conceptual geochemical models LPUM (Lunar Primitive Upper Mantle) and TWM (Taylor Whole Moon) with Earth's silica content (~45 wt.% SiO₃) and different FeO and Al₂O₃ contents were carried out. The justification of the SiO₂-FeO-enriched (olivine-pyroxenite) lunar mantle, which has no genetic similarity with Earth's pyrolitic mantle, is provided as a geochemical consequence of the inversion of geophysical parameters and determined by cosmochemical conditions and the Moon's formation mechanism. The major mineral of the lunar upper mantle is high-magnesium orthopyroxene with low calcium content rather than olivine, as confirmed by Apollo seismic data and supported by spacecraft analysis of spectral data from a number of impact basin rocks. In contrast, the P- and S-wave velocities of the TWM and LPUM geochemical models, in which olivine is the major mineral of the lunar mantle, do not match the Apollo seismic data. The geochemical constraints in the scenarios for the formation of the Moon are considered. The simultaneous enrichment of the Moon in SiO₂ and FeO relative to pyrolitic mantle of the Earth is incompatible with the formation of the Moon as a result of a giant impact from terrestrial matter or an impact body (bodies) of chondritic composition and becomes the same obstacle in modern scenarios of the formation of the Moon as the similarity in the isotopic compositions of lunar and terrestrial samples. The problem of how to fit these different geochemical factors into the Procrustean bed of cosmogonic models for the Earth-Moon system formation is discussed.

Keywords: Moon, internal structure of the Moon, lunar geophysics, chemical composition, origin of the Moon

УДК 550.41

ОБРАЗОВАНИЕ К-КИМРИТА В ЗОНАХ СУБДУКЦИИ И ЕГО ПОТЕНЦИАЛ В ТРАНСПОРТЕ КАЛИЯ, ВОДЫ И АЗОТА В МАНТИЮ

© 2024 г. А. Г. Сокол^{*a*,*}, А. В. Корсаков^{*a*,**}, А. Н. Крук^{*a*,***}

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, пр-т академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

> *e-mail: sokola@igm.nsc.ru **e-mail: korsakov@igm.nsc.ru ***e-mail: krukan@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.05.2024 г. После доработки 01.08.2024 г. Принята к публикации 08.08.2024 г.

Условия образования К-кимрита в богатом летучими пелите и частично дефлюидизированном кварц-мусковит-хлоритовом сланце экспериментально исследованы при давлении 5.5, 6.3 и 7.8 ГПа и температуре от 900 до 1090°С, отвечающих геотерме горячей субдукции. В образцах при P-T параметрах экспериментов образуется ассоциация Grt+Coe+Phe+Cpx+Ky, с акцессорными $Po+Ru+Zrm\pm Mnz$, и обогащенный водой сверхкритический флюид-расплав. Анализ полученных данных свидетельствует, что стабильность фенгита и потенциальная возможность его замены на К-кимрит (KAlSi₂O₂·H₂O) зависит от *P-T* параметров, количества летучих в метаосадке и режима его дефлюидизации. В образцах богатого летучими пелита и сланца при 5.5 и 900°С, а также при 6.3 ГПа и 1000°С фенгит остается стабилен в равновесии с 3-13 мас.% флюида-расплава. С ростом давления до 7.8 ГПа и температуры до 1090°С доля сверхкритического флюида-расплава в пелите достигает 20 мас.%, а фенгит исчезает. В сланце при 7.8 ГПа и 1070°С появляется лишь 5 мас.% сверхкритического флюида-расплава и сохраняется большая часть фенгита. Впервые с помощью КР-картирования в образцах пелита и сланца, полученных экспериментально при 7.8 ГПа и 1070°С, установлена фазовая ассоциация с фенгитом и К-кимритом (±кокчетавитом). При пошаговой дефлюидизации пелита (с удалением на каждом шаге порции флюидарасплава, образующегося в равновесии со стабильными при конкретных *P-T* параметрах минералами концентраторами летучих) фенгит в образце сохраняется до 7.8 ГПа и 1090°С, однако в отсутствие флюидарасплава К-кимрит не образуется. Сделан вывод, что наиболее эффективный транспорт летучих (прежде всего воды) в метаосадке на глубины более 240 км может осуществляться при его частичной дефлюидизации до момента образования сверхкритического флюида-расплава. В этом случае, практически весь фенгит в ходе субдуцирования метаосадка может достигнуть глубин 240 км и затем трансформироваться в водный, а при наличии азота в метаосадке, и азотсодержащий К-кимрит, обеспечивая дальнейший транспорт LILE, воды и азота. При образовании значительной доли сверхкритического флюида-расплава, в нем с ростом *P-T* параметров полностью растворяется фенгит и дальнейший транспорт LILE, воды и азота становится невозможен. При глубокой многоэтапной дефлюидизации метаосадка, фенгит остается стабилен до глубин 240 км, однако при дальнейшем субдуцировании он, вероятно, превращается в безводный К-холландит (KAlSi₂O₀).

Ключевые слова: субдукция, глубинные циклы летучих, метаосадки, флюид, эксперимент при высоких давлениях и температурах, фенгит, К-кимрит

DOI: 10.31857/S0016752524120023, EDN: IDSRPI

введение

Субдуция метаосадков является ведущим процессом в транспорте крупноионных литофильных элементов (LILE), воды и азота в мантию (Plank, Manning, 2019). Главным минералом-хозяином для летучих в метаосадках при давлении более 2.5–3.0 ГПа и характерных для слэбов термальных режимах является фенгит (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996; Ono, 1998; Hermann, Green, 2001; Bebout et al., 2013; Schmidt, Poli, 2014; Перчук и др., 2020). Однако при погружении ме-
таосадков в мантию фенгит, возможно, является последним в цепочке сменяющих друг друга минералов-концентраторов LILE, воды и азота (Schmidt, Poli, 2014; Sokol et al., 2023a,b). Если это так, то после его исчезновения при 5.5–8.0 ГПа транспортируемые метаосадками летучие будут покидать слэб в составе сверхкритического флю-ида-расплава (Schmidt et al., 2004; Hermann et al., 2013; Sokol et al., 2023b). При замещении фенгима другим стабильным минералом-концентратором LILE, воды и азота, становится возможен их транспорт в мантию на глубины более 240 км.

Потенциально важным звеном в транспортной цепочке летучих в метаосадках может быть К-кимрит. Согласно экспериментальным данным для системы KAlSi₃O₈-H₂O и расчетным оценкам для водосодержащих систем, моделирующих состав субдуцируемых метаосадков, К-кимрит стабилен в широком диапазоне давлений от 2.5 до 11 ГПа (рис. 1) (Harlow, Davies, 2004; Massonne, 2011; Chapman et al., 2019). Согласно расчетным данным Chapman et al. (2019) в водосодержащих метагранитах К-кимрит при характерных термальных режимах субдукции стабилен в диапазоне

давлений 8-11 ГПа. При больших давлениях он замещается безводным К-холландитом (Chapman et al., 2019). По оценкам Massonne (2011) в известково-силикатных мраморах (siliceous calcitedolomite marble and dolomite marble) К-кимрит может образовываться при *P* >4.2 ГПа в широком интервале температур, характерных для метаморфических комплексов сверхвысоких давлений (UHPM). Важно отметить, что пока известна лишь единичная находка К-кимрита в полифазном включении с кокчетавитом, фенгитом, кальцитом и кристобалитом в клинопироксене из метакарбоната (известково-силикатного мрамора) Кокчетавского UHPM комплекса (Mikhno et al., 2013). На сегодняшний день находки К-кимрита в метапелитах, претерпевших метаморфизм высоких или сверхвысоких давлений, не известны.

Также следует отметить, что экспериментально в H_2O и CO_2 -содержащих пелитовых системах, с содержанием азота менее 0.2 мас.%, водный К-кимрит получен не был (Hermann, Green, 2001; Schmidt et al., 2004; Schmidt, Poli, 2014; Kuprianov et al., 2023; Sokol et al., 2023a,b). При *P*>8 ГПа в диапазоне температур, характерных для теплой



Рис. 1. *P-T* условия экспериментов, фазовый состав полученных образцов и имеющиеся данные об условиях образования калийсодержащих фаз высокого давления — потенциальных минералов концентраторов LILE, воды и азота в упрощенных водосодержащих системах на основе калиевого полевого шпата, а также мультикомпонентных пелитовых и гранитных системах. Шестиугольники с красными секторами показывают фазовый состав образцов со сланцем, шестиугольники с синими секторами — с пелитом (закрашенный и не закрашенный цветом сектора означают присутствие и отсутствие фазы, соответственно). В шестиугольнике с синими секторами, окрашенный розовым сектор означает присутствие лишь единичных зерен фенгита. DH04 — Harlow and Davies, (2004); S04 — Schmidt et al. (2004); Ch19 — Chapman et al. (2019). Граница стабильности К-кимрита (*K-Cym*) в пелитовой системе приведена по нашим данным. Обозначения основных фаз приведены в табл. 2. *K-Wad* — калиевый вадеит, *K-Hol* — калиевый холландит, *Sti* — стишовит, *Crn* — корунд. Состав сверхкритического флюида-расплава (SCFM), в присутствии которого образуется К-кимрит в пелитовой системе, оценен на основании данных работы (Sokol et al., 2023b).

и горячей субдукции, наблюдалась лишь смена фенгита на безводный К-холландит (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996), который помимо LILE может быть минералом-концентратором азота. Важно отметить, что фенгит в составе метаосадков может и не достигать уровней стабилизации К-кимрита или К-холландита. В богатых летучими пелитах он уже при Р>5.0 ГПа может испытывать частичное либо полное растворение в сверхкритическом флюиде-расплаве (Schmidt et al., 2004; Schmidt, Poli, 2014; Sokol et al., 2023a). В этой работе под сверхкритическим флюидом-расплавом мы понимаем фазу промежуточного между флюидом и расплавом состава, стабильную выше второй критической точки для богатых летучими пелитов (метапелитов). Экспериментально показано, что лишь при введении в пелит очень высоких концентраций азота (3.2–3.7 мас.% N) в нем при 6.3-7.8 ГПа и 1000-1070°С стабилизируется азотсодержащий К-кимрит с составом (K,(NH₄⁺)) $[AlSi_3O_8]$ ·(N₂,NH₃,H₂O) (Sokol et al., 2023a).

Таким образом, до сих пор экспериментально не установлено, каков порядок замещения фенгита при субдуцировании метаосадков на глубины более ~150 км (P>5 ГПа): (1) трансформируется ли он в К-кимрит; (2) переходит ли в безводный К-холландит; (3) растворяется в сверхкритическом флюиде-расплаве. Остается также неясным, как порядок замещения фенгита может зависеть от режима дефлюидизации метаосадков. Реализация вариантов 2 и 3 с образованием и выносом в мантию сверхкритического флюида-расплава может приводить к потере метаосадками части или всего транспортируемого количества воды, азота и LILE. Если же в метаосадках образуется К-кимрит то, обладая клатратной структурой (Sokol et al., 2020), он может выступать эффективным транспортером на глубины более 240 км не только воды, но также LILE и азота (Harlow, Davies, 2004; Sokol et al., 2020, 2023а). Работами последних лет показано, что индикатором присутствия К-кимрита в метаосадочных породах может являться гексагональный кокчетавит (KAlSi₂O₂) (Romanenko et al., 2021, 2024; Korsakov et al., 2023). Кокчетавит обнаружен в метаосадочных гранат-пироксеновых породах UHPM Кокчетавского комплекса (Hwang et al., 2004; Mikhno et al., 2013), а также во включении в алмазе из Венесуэлы (Корсаков и др., 2024). При ЭТОМ экспериментально продемонстрировано, что H₂O- и N-содержащий К-кимрит при нагреве легко трансформируется именно в кокчетавит (Romanenko et al., 2021, 2024; Korsakov et al., 2023).

В этой работе экспериментально при давлении 5.5, 6.3 и 7.8 ГПа и температуре 900–1090 °С изучены фазовые отношения в модельных системах, воспроизводящих состав субдуцируемых

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

метаосадков: (1) богатый летучими либо частично дефлюидизированный пелит, и (2) природный кварц—мусковит—хлоритовый сланец. Основной целью работы было установление последовательности превращения при тепловом режиме горячей субдукции потенциальных фаз-концентраторов калия, воды и азота в ходе метаморфических реакций в метаосадках, субдуцированных на глубины 150—240 км. Полученные данные использованы для реконструкции глубинных циклов летучих, связанных с их транспортом в мантию.

МЕТОДИКА

Стартовые составы

Для экспериментов использовали глубоководный морской осадок (пелит) Майкопской свиты (Таманский полуостров, Россия) (Sokol et al., 2018), а также природный кварц-мусковит-хлоритовый сланец (далее — сланец) Северный Урал, Россия (Карпенко и др., 2001). Пелит состоит из смешаннослойных образований типа иллит-смектит и сопоставимых с ними количеств каолинита; мусковит, кальцит и сидерит (карбонатов суммарно 4 мас.%) присутствуют в резко подчиненном количестве. Пелит содержит акцессорные аланит, монацит, пирит, рутил и циркон. Сланец состоит из хлорита, мусковита и кварца, содержит незначительное количество альбита, и акцессорные ильменит, рутил, арсенопирит и пирит. Сланец образовался в ходе метаморфизма при давлении 0.2 ГПа и температуре 570-580°С (Карпенко и др., 2001). Составы исходных веществ приведены в таблице 1.

Методика экспериментов

Тонко измельченный порошок пелита или сланца размещали в Аи ампулы диаметром 2 мм либо Рt ампулы диаметром 6 мм. Толщина стенок ампул составляла 0.2 мм. Вес образцов варьировал от 10 до 97 мг. Большая часть экспериментов проведена по стандартной методике (Sokol et al., 2023a). В эксперименте 2176_2_1 с пошаговой дефлюидизацией для отделения флюида-расплава от пелитового образца нами использован метод алмазной ловушки (Рябчиков и др., 1989; Johnson, Plank, 1999). Для этого в ампулу с образцом добавляли слой (около 30% от массы образца) из микрокристаллов синтетического алмаза, размерностью 14-20 мкм. Приготовленные к экспериментам ампулы герметично заваривали высокочастотной дуговой сваркой с использованием прибора Lampert PUK 4U. Количество газообразных и жидких продуктов дегидратации и декарбонатизации в образцах пелита после экспериментов определяли путем взвешивания ампул до и после прокола (с дополнительной сушкой в течение 24 часов при 100 °С) по методике (Sokol et al., 2023b).

СОКОЛ и др.

Таблица 1. Состав пелита (глинистый сланец Майкопской свиты, п-ов Тамань) и сланца (кварц-хлорит-му-
сковитовый сланец, Полярный Урал), а также усредненного глобального субдуцируемого осадка GLOSS-II
(Plank, 2014)

Исх. состав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	Сумма
Пелит	54.4	0.9	16.8	4.3	2.5	0.1	3.5	2.5	1.4	2.9	0.1	2	8.6	100.0
Сланец	49.6	1.4	22.9	10.6	n.a.	0.2	4.5	0.6	3.2	3.4	0.3	0.9	2.3	99.9
GLOSS-II	56.6	0.6	12.5	5.7	n.a.	0.4	2.8	6.2	2.5	2.2	0.2	3.1	7.1	99.9

Примечания. Содержания компонентов приведены с мас.%. п.а. = не анализировалось.

Эксперимент 2176_2_1 состоял из трех последовательных шагов, в ходе которых была выполнена пошаговая дефлюидизация образца при 3.0 ГПа, 900°С, 40 часов \rightarrow 5.5 ГПа, 1030°С, 40 часов \rightarrow 7.8 ГПа, 1090°С, 40 часов. При проведении второго и третьего шага, использовали образец из предыдущего шага дефлюидизации (высушенного и без вещества, захваченного ловушкой). Использование ловушек позволяло отделять практически весь, возникающий при частичной дегидратации и декарбонатизации флюид-расплав от образцов. Детали методики приведены в работе (Sokol et al., 2024).

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа "БАРС" (Palyanov et al., 2017). Точность контроля давления и температуры составляла \pm 0.1 ГПа и \pm 20 °С. Редокс реакции, а также реакции дегидратации и декарбонатизации пелита и сланца при *P-T* параметрах экспериментов обеспечили образование в образцах флюида-расплава, содержащего до 40 мас.% H₂O и до 8 мас.% CO₂. Согласно оценкам, выполненным в работах (Sokol et al., 2023a; Kupriyanov et al., 2023) фугитивность кислорода (fO_2) в образцах пелита и сланца была близка к буферу Ni-NiO.

Аналитические методы

Составы полученных фаз исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, снабженным INCA EDS 450 системой микроанализа с детектором EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток пучка 1 нА, диаметр пучка 3-10 мкм; время набора спектра 20 с. (Oxford Instruments). Микрозондовые анализы (ЕМРА) были выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА на автоматизированном рентгеновском микроанализаторе Jeol JXA-8100. Диаметр пучка 1-2 мкм использовали для силикатных и карбонатных фаз. Время набора спектра для каждого элемента составляло 10 с. В качестве стандартов использовали: пироп (O-145) на Si. Al и Fe; Cr-гранат (Ud-92); Mn-гранат (Mn-IGEM); диопсид на Mg и Ca; альбит на Na; ортоклаз на К; ильменит на Ті; шпинель на Ni. Ошибка измерений была в пределах 2 отн. %.

КР-картирование результатов эксперимента выполнено на автоматизированной системе Аргуоп (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН в ИГМ СО РАН). Данная система оснащена лазером 488 нм, мощность которого на поверхности образца составляла 10 мВт. Объектив 100× (Zeiss NA 0.9) был использован при КР-картировании. Область картирования составляла 25×25 и 15×10 микрон для образцов 2077_2_1 и 2077_2_3 соответственно. Шаг картирования в обоих случаях составлял 250 нм. Время накопления в каждой точке — 1 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные эксперименты позволили промоделировать особенности фазовых превращений в ходе метаморфических реакций в метапелитах в присутствии разного количества летучих. В экспериментах с исходным пелитом при проколе ампул выделялось 8.8-9.3 мас. % Н₂O+CO₂, а сланцем — 3.9-4.1 мас.% Н₂О+СО₂. При пошаговой дефлюидизации пелита на первом шаге, при 3.0 ГПа и 900°С, выделилось 6.4 мас.%, на втором, при 5.5 ГПа и 1000 °C — 3.0 мас.%, а на третьем, при 7.8 ГПа и 1090 °С, лишь 0.3 мас.%. Судя по количеству выделившихся Н₂O+CO₂, полученный на втором шаге дефлюидизации пелита рестит и сланец в экспериментах при 5.5 ГПа и 1000°С были сопоставимы по количеству летучих. На третьем шаге дефлюидизации пелита при 7.8 ГПа и 1090°С флюид-расплав в рестите практически отсутствовал.

Полученные ранее (Сокол и др., 2023а,б; Sokol et al., 2023; Kupriyanov et al., 2023) и новые данные свидетельствуют о том, что богатый летучими пелит при давлении в диапазоне от 5.5 до 7.8 ГПа и температуре от 900 до 1090 °С превращается в ассоциацию граната, клинопироксена, ±фенгита, коэсита и кианита. Он содержит акцессорные пирротин, рутил, циркон (рис. 2а) и до 20 мас.% сверхкритического флюида-расплава. Продукты закалки последнего во всех случаях фиксируются в межзерновом пространстве образцов в виде пустот, содержащих игольчатые и дендритные

1142

кристаллы коэсита и кианита (рис. 2а). Для характеризации фазовых отношений в образцах пелита и сланца нами выполнены расчеты баланса масс. В них использованы данные о составах минералов в ассоциациях, полученных в этой работе (рис. 3), а также информация о составе сверхкритического флюида-расплава в пелитовых системах (Hermann et al., 2013; Sokol et al., 2023b).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с ростом *P*-*T* параметров вдоль горячей субдукционной геотермы в образцах богатого летучими пелита концентрация сверхкритического флюида-расплава, коэсита и кианита растет. Содержание граната меняется слабо, а фенгита и клинопироксена снижается практически до нуля (рис. 4а). Причем, если при 7.8 ГПа и 1070°С единичные зерна фенгита еще присутствуют в образце, то при увеличении температуры до 1090 °С он полностью исчезает (табл. 2). В образцах с пелитом альмандин-пироповые гранаты содержат от 38 до 43 мол.% пиропового минала и от 5 до 13 мол.% гроссулярового минала (рис. 3а). При 7.8 ГПа и 1070-1090 °C содержания в гранате ТіО, достигают 0.2–0.7 мас.%, P₂O₅ – 0.3–0.7 мас.%; Na₂O до 0.3 мас.%. Клинопироксен по составу соответствует омфациту. Содержание Na в нем превышают 0.8 формульных единиц (ф.е.) (рис. 3б), а концентрация жадеитового минала достигает 82 мол.%. В то же время, в фенгите (в пересчете на 11 атомов О) с 3.9 до 4.2 ф.е. увеличивается содержание Si + Mg и с 1.9 до 1.6 ф.е. снижается концентрация Al (рис. 3в).

Фазовый состав образца, полученного в эксперименте 2176 2 1 при 7.8 ГПа и 1090°С. с пошагово дефлюидизированным пелитом, в целом близок к тому, что был фиксирован в серии с богатым летучими пелитом (табл. 2). Текстура финального образца, полученного при 7.8 ГПа и 1090°С более плотная, чем образцов с исходным пелитом (рис. 2б). В нем отсутствуют пустоты и продукты закалки флюида-расплава. Впервые показано, что при *P-T* параметрах, характерных для горячей субдукционной геотермы, пошаговая дефлюидизация пелита обеспечивает стабилизацию в нем фенгита. Ранее нами было показано, что пошаговая дефлюидизация при *P*-*T* параметрах, характерных для средней сублукционной геотермы. обеспечивает стабилизацию в рестите фенгита, карбоната и монацита (Сокол и др., 2023а; Sokol et al., 2023b).

В экспериментах со сланцем при давлении от 5.5 до 7.8 ГПа и температурах от 900 до 1090°С получена та же ассоциация минералов (рис. 1, 2в, 4б). В отличии от экспериментов с богатым летучими пелитом, в образцах со сланцем отсутствуют продукты закалки сверхкритического флюида-расплава. Зерна граната и слюды достигают размера 150-200 мкм и содержат большое количество включений кианита и граната, соответственно (рис. 2в). Согласно расчету баланса масс в сланце с ростом давления вдоль горячей субдукционной геотермы количество сверхкритического флюида-расплава практически не растет и, как следствие, количество слюды и клинопироксена не снижается (рис. 4б). Полученные в образцах сланца гранаты содержат несколько меньше пиропового (до 39 мол.%) и гроссулярового минала (до 2.5 мол.%), чем в пели-

Эксп.	<i>Р</i> (ГПа)	$T(^{\circ}C)$	τ(ч)	Сланец (mg)	Пелит (mg)	Фазовый состав
2108_2_4	5.5	900	250	_	10.3	Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM
2108_2_3	5.5	900	250	10.5	_	Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM
1762_1_7	5.5	1000	150	14.9	_	Grt, Phe, Cpx, Ky, SCFM
2086_2_3	6.3	1000	150	—	10.5	Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM
2086_2_6	6.3	1000	150	17.9	_	Grt, Phe, Cpx, Ky, SCFM
2077_2_3	7.8	1070	150	16.1	_	Grt, Phe, K-cym, Cpx, Ky, SCFM
2077_2_1	7.8	1070	150	—	13.0	Grt, Coe, Phe*, K-cym, Cpx, Ky, SCFM
1103_4_7	7.8	1090	40	—	94.7	Grt, Coe, Cpx*, Ky, SCFM
2176_2_1	7.8	1090	40	_	96.7**	Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM

Таблица 2. Условия экспериментов и фазовый состав полученных образцов

Примечания. *Grt* = гранат, *Phe* = фенгит, *Coe* = коэсит, *Cpx* = клинопироксен (омфацит), *Ky* = кианит, *Ru* = рутил, *Zrn* = циркон, *Mnz* = монацит, *Po* = пирротин; *Pn* = пентландит; SCFM = сверхкритический флюид-расплав. В образцах присутствуют акцессорные минералы: *Po*, *Ru*, *Zrn*, ± *Mnz*. * — Единичные зерна; **- пошагово дефлюидизированный пелит. Эксперименты 1103_4_7 и 2176_2_1 проведены с использованием Pt ампул.

1143



Рис. 2. ВSE изображения образцов пелита (а, б) и сланца (в) после экспериментов. а — обр. 1103_4_7 (7,8 ГПа, 1090 °С); б — обр. 2176_2_1 (7.8 ГПа, 1090 °С); в — обр. 2077_2_3 (7.8 ГПа, 1070 °С). Обозначения фаз приведены в табл. 2.



Рис. 3. Представительные составы граната (а), клинопироксена (б) и фенгита (в) из образов с пелитом и сланцем после экспериментов. На рисунках оранжевым пунктиром показана специфика изменения состава граната с ростом температуры (а) и клинопироксена с ростом давления (б) в системе GLOSS по данным (Hermann, Spandler, 2008).

те (рис. 3а). При этом в них фиксируются сопоставимые с гранатами из пелита концентрации TiO_2 , P_2O_5 и Na_2O . Клинопироксены содержат больше Na, чем клинопироксены из богатого летучими пелита (рис. 3б) и фактически становятся жадеитами. С ростом *P-T* параметров в фенгите с 3.6 до 4.1 ф.е. увеличивается содержание Si + Mg и с 2.2 до 1.7 ф.е. снижается концентрация Al (рис. 3в). Ранее было показано, что мусковит (C2/c) сланца при росте давления до 5.5–6.3 ГПа при температуре горячей субдукции преобразуется в фенгит (P3₁12), а при 6.3–7.8 ГПа в слюду, промежуточную по структуре между ди- и триоктаэдрическими слюдами (C2/m) (Kupriyanov et al., 2023).

В образцах богатого летучими пелита и сланца после экспериментов при 7.8 ГПа и 1070 °С, в зонах непосредственно прилегающих к фенгиту при изучении с помощью ЭДС-СЭМ были обнаружены зерна до 10 мкм, состав которых соответствовал калиевому полевому шпату. Эти находки позволили нам приступить к более детальному изучению таких зон использованием КР-картирования. В образце 2077 2 3 в интерстициях, выполненных токнозернистым агрегатом, методами КР-картирования впервые была выявлена минеральная ассоциация фенгит+К-кимрит+коэсит (рис. 5). Размер кристаллов фенгита и К-кимрита не превосходит 2 микрон в поперечнике, при этом следов замещения фенгита К-кимритом или К-кимрита фенгитом не выявлено. В образце 2077 2 1 в межзерновом пространстве диагностированы К-кимрит и кокчетавит (рис. 6). Следует отметить, что в КР-спектрах этих фаз отмечается пик 2337 см⁻¹, характерный азотным колебаниям. Признаков замещения одной из фаз другой не диагностировано. КР-картирование закалочных агрегатов продемонстрировало отсутствие среди них К-кимрита и кокчетавита.

ДИСКУССИЯ

Ранее считалось общепринятым, что лишь незначительная часть субдуцированного в составе



Рис. 4. Изменения фазового состава образцов пелита (а) и сланца (б) с ростом *P*-*T* параметров вдоль горячей субдукционной геотермы.



Рис. 5. Фотография фаз, синтезированных в опыте 2077_2_3 (а), КР-карта (б) и индивидуальные КР-спектры (в), диагностированных минералов. Цвета на КР-карте и цвета индивидуальных спектрах идентичны. *Ероху* = эпоксидная смола, *Rutile* = рутил, К*-сут* = К-кимрит, *Mica* = слюда, *Coe* = коэсит.



Рис. 6. Фотография фаз, синтезированных в опыте 2077_2_1 (а), КР-карта (б) и индивидуальные КР-спектры (в), диагностированных минералов. Цвета на КР-карте и цвета индивидуальных спектрах идентичны. *Grt* = гранат, *Gr* = графит, *Coe* = коэсит, К-*cym* = К-кимрит, *Kok* = кокчетавит, *Dia* = алмаз (следы алмазной пасты), *Xen* = ксенотим, *Ky* = кианит.

метапелитов калия и летучих достигнет больших глубин. Их преобладающая часть выносится флюидами из зон субдукции в вышележащий мантийный клин, где в богатых MgO и бедных SiO₂ перидотитах образуется флогопит или K-рихтерит (Konzett, Ulmer, 1999; Sudo, Tatsumi, 1990; Trønnes, 2002; Schmidt, Poli, 2014). Калий, остающийся в метаосадках после дегидратации и частичного растворения в сверхкритическом флюиде-расплаве, накапливается в безводном K-холландите (KAlSi₃O₈), который может быть стабилен до ~25 ГПа (Grassi, Schmidt, 2011).

Нами в продуктах экспериментов с пелитом и сланцем при 7.8 ГПа и 1070 °С в ассоциации с *Grt±Coe+Phe+Cpx+Ky* и сверхкритическим флюидом-расплавом обнаружен К-кимрит, а в случае пелита, также и кокчетавит. Равновесность полученных ассоциаций гарантируется присутствием летучих в образцах и длительностью большей части экспериментов от 150 до 250 часов. Для пелитовых систем с летучими такая длительность экспериментов при 2.5–7.5 ГПа и 900–1050 °С считается достаточной для получения равновесных ассоциаций (Schmidt et al., 2004; Негтапп, Spandler, 2008). Полученные нами образцы после экспериментов состоят из новообразованных кристаллических

фаз без заметной зональности, часть из них имеет огранку (рис. 2). Изменение составов граната, клинопироксена и фенгита с ростом Р-Т параметров наших экспериментов, с учетом некоторого отличия состава исходных образцов, соответствует ранее установленным трендам для системы GLOSS, моделирующей глобальный субдуцируемый осадок (Hermann, Spandler, 2008). Несмотря на микронный размер зерен К-кимрита и кокчетавита мы полагаем, что они были стабильны при *P*-*T* параметрах экспериментов, а не образовались при закалке образцов. В пользу этого свидетельствует следующее. Ранее в системе мусковит-NH₂-N₂-H₂O при 6.3 ГПа и 1000°С мы наблюдали аналогичное замещение внешних зон фенгита мелкозернистым агрегатом кристаллов азотсодержащего К-кимрита граната и кианита (Sokol et al., 2020). ЭДС-СЭМ анализ и КР-картирование образцов пелита и слюды, в том числе образца, полученного при 7.8 ГПа и 1090 °С. показали, что среди закалочных кристаллов отсутствуют К-кимрит и/или кокчетавит. Важно отметить, что при закалке сверхкритического флюида-расплава, содержащего около 40 мас.% H₂O (Sokol et al., 2023b), между закалочными фазами образуется значительный объем заполненный преимущественно водой. Поэтому после сушки образцов агрегаты закалочных кристаллов всегда

окружены пустотами (рис. 2а). В изученных нами тонкозернистых агрегатах с К-кимритом пустоты отсутствуют (рис. 5а,б).

Анализ полученных данных о фазовых отношениях в пелите, а также в сланце при 5.5-7.8 ГПа и 900-1090 °С (табл. 2, рис. 3, 5), свидетельствует о том, что стабильность фенгита и возможность его замещения на К-холландит либо К-кимрит определяется составом, температурой и режимом выноса летучих из метаосадков. Для условий близких к горячей субдукции, воспроизведенных в нашей работе, можно выделить три потенциальных сценария. В рамках первого, при сохранении в транспортируемом метапелите запаса летучих. прежде всего H_0O+CO_2 , на уровне ~10 мас.% (как в использованном нами пелите), на глубинах 200-240 км образуется количество сверхкритического флюида-расплава, достаточное для полного растворения фенгита (табл. 2, рис. 4а). Растворенные в флюиде-расплаве калий, вода и азот будут вынесены в окружающую мантию. К таким же последствиям может привести и поступление в ранее дефлюидизированный метапелит значительного количества дегидратационного флюида из серпентинизированных перидотитов. По данным (Ulmer, Trommsdorff, 1995) антигорит в слэбе стабилен до глубин ~200 км (~6.3 ГПа) и несколько больших, при быстрой и крутой сублукции. В случае поступления дегидратационного флюида, его взаимодействие с метапелитом при мольном отношении H₂O/K₂O>1 обеспечит полное растворение фенгита (Schmidt, Poli, 2014). Как показали наши эксперименты при 7.8 ГПа и 1070°С, при пониженных относительно горячей субдукционной геотермы температурах, при неполном растворении фенгита, возможно его замещение на К-кимрит (рис. 6), с сохранением в нем калия и части летучих, в том числе и азота.

Второй сценарий включает в себя частичную дефлюидизацию метапелита при давлении много меньше 5 ГПа, смоделированную нами в экспериментах со сланцем. Ранняя потеря части летучих обеспечит сохранение до глубин 240 км практически всего фенгита (рис. 4б). Образование незначительного количества сверхкритического флюида-расплава очевидно является необходимым условием для появления при 7.8 ГПа в метапелите стабильного водного К-кимрита (рис. 5). По-видимому, такой же эффект можно ожидать при поступлении небольшого количества внешнего флюида (при мольном отношении $H_2O/K_2O<1$). Такой сценарий субдуцирования до глубин ~240 км частично лишенного летучих метаосадка, вероятно, имел место при образовании Кокчетавского UHPM комплекса. В результате, на пике метаморфизма при сохранении части летучих в этих

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

породах мог образовываться водный К-кимрит, который затем в ходе эксгумации был дегидратирован и превратился в кокчетавит (Hwang et al., 2004, Mikhno et al., 2013). По нашим данным, такой режим дегидратации метаосадков обеспечивает наиболее полное сохранение летучих при переходе от фенгита к К-кимриту.

При реализации третьего сценария, воспроизведенного нами в ходе пошаговой дефлюидизации. в метапелите до глубин 240 км остается стабилен фенгит (рис. 26). Однако, при давлении 7.8 ГПа фенгит не превращается в водный К-кимрит, очевидно, из-за отсутствия в рестите необходимого количества воды и/или азота. В этом случае, при дальнейшем росте Р-Т параметров фенгит в метапелите, вероятно, замещается на безводный К-холландит (рис. 1), как это было показано ранее (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996; Schmidt et al., 2004). Это может приводить к полной потере субдуцируемым метаосадком воды. При этом, К-холландит может быть минералом-концентратором LILE и азота, обеспечивая их транспорт далее в мантию. Наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что до глубин ~240 км К-вадеит в метаосадках не образуется.

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что для дальнейшей детальной реконструкции глубинных циклов летучих и LILE в зонах субдукции чрезвычайно актуальны экспериментальные работы по установлению верхней по давлению границы стабильности К-кимрита и кокчетавита в метаосадках. Первые оценки (Romanenko et al., 2024) свидетельствуют о, возможно, значительном диапазоне (до 15 ГПа) стабильности К-кимрита в условиях зон субдукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально продемонстрировано, что при Р-Т параметрах горячей субдукции эффективность транспорта летучих и LILE в субдуцируемых метаосадках на глубины 150-240 км зависит от режима их дефлюидизации и реализации последовательной смены стабильных минералов концентраторов с ростом *P*-*T* параметров. Возможность смены фенгита на другой минерал-концентратор при давлении более 3.5-5.5 ГПа оказывается ограниченной из-за резкого роста растворимости силикатов в сверхкритическом флюиде-расплаве. При сохранении всех летучих в транспортируемом метапелите, в нем образуется количество сверхкритического флюида-расплава, достаточное для полного растворения фенгита. В результате этого LILE, вода и азот будут вынесены из метаосадка флюидом-расплавом в окружающую мантию. При сохранении фенгита, возможно его замещение

на К-кимрит, с захватом части LILE, воды и азота. В случае частичной дефлюидизации метаосадка до момента образования сверхкритического флюида-расплава, практически весь фенгит может достигнуть глубин 240 км и затем трансформироваться в водный и азотсодержаший К-кимрит. По-видимому, такой режим дефлюидизации метаосадков обеспечивает наиболее эффективный транспорт LILE, воды и азота на глубины ~240 км. При более глубокой многоэтапной дефлюидизации метапелита, фенгит также остается стабилен. Однако из-за практически полного отсутствия в нем необходимого количества воды и/или азота фенгит не превращается в К-кимрит, а, как это было предложено ранее, вероятно, замещается на безводный К-холландит. Это может приводить к полной потери субдуцируемым метаосадком воды, но сохранении в нем LILE и азота. В субдуцированных до глубин ~240 км метаосадках К-вадеит не образуется. Находки К-кимрита (водного и азотсодержащего) являются индикатором частичной дефлюидизации субдуцируемых осадков.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору статьи О.А. Луканину, а также рецензентам О.Г. Сафонову и А.Л. Перчуку за полезные замечания, которые позволили заметно улучшить представление материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22—17-00005). КР-картирование образцов и анализ полученных данных выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект 24—17-00164). Аналитические исследования выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Карпенко Ю.В., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Хворов П.В. (2001). О содержании азота в сланцах хребта Мань-Хамбо (С. Урал). Уральский минералогический сборник. Миасс: ИМин УрО РАН, с. 80–87.

Корсаков А.В., Михайленко Д.С., Серебрянников А.О., Логвинова А.М., Гладкочуб Д.П. (2024). Включение кокчетавита в кристалле алмаза из Венесуэлы – свидетельство субдукции материала континентальной коры. ДАН. **515**(7), 133–141.

Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г., Шур М.Ю. (2020). Плавление и минеральные парагенезисы глобального субдукционного осадка, обогащенного водой, в условиях закрытой и открытой системе: эксперимент и термодинамическое моделирование. *Геология и геофизика*. **61**(5), 701–724.

Рябчиков И.Д., Орлова Г.П., Каленчук Г.Ю., Ганеев И.И., Удовкина Н.Г., Носик Л.П. (1989). Взаимодействие шипнелевого лерцолита с водно-углекислым флюидом при 20 кбар и 900°С. *Геохимия*. (3), 56–62.

Сокол А.Г., Крук А.Н., Козьменко О.А. Пальянов Ю.Н. (2023а). Стабильность карбонатов при субдукции: влия-

ние режима дефлюидизации хлорсодержащего метапелита. *ДАН*. **509**(3), 50–55.

Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н., Нечепуренко С.Ф. (20236). Состав флюида в карбонат- и хлорсодержащем пелите вблизи второй критической точки: результаты экспериментов с применением методики алмазной ловушки. *Геология и геофизика.* (8), 1106–1120.

Bebout G.E., Fogel M.L. Cartigny, P. (2013). Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. *Elements*, **9**(5), 333–338.

Chapman, T., Clarke, G.L., Daczko, N.R. (2019). The role of buoyancy in the fate of ultra-high-pressure eclogite. *Sci. Reports*. **9**(1), 1–9.

Domanik K.J., Holloway J.R. (1996). The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: implications for deeply subducted sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60** (21), 4133–4150.

Grassi D., Schmidt M.W. (2011). The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *J. Petrol.* **52** (4), 765–789.

Harlow G.E., Davies R. (2004). Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions. *Lithos.* 77 (1-4), 647-653.

Hermann J., Green D.H. (2001). Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **188** (1–2), 149–168.

Hermann J., Spandler C.J. (2008). Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study. *J. Petrol.* **49** (4), 717–740.

Hermann J., Zheng Y.F., Rubatto D. (2013). Deep fluids in subducted continental crust. *Elements*. **9** (4), 281–287.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Liou J.G., Sobolev N.V., Zhang R.-Y., Shatsky V.S., Zayachkovsky A.A. (2004). Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 380–389.

Irifune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. (1994). Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments — An experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 351–368.

Johnson M.C., Plank T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **1** (12).

Konzett J., Ulmer P. (1999). The stability of hydrous potassic phases in lherzolite mantle — An experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology.* **40**, 629–652.

Korsakov A.V., Romanenko A.V., Sokol A.G., Musiyachenko K.A. (2023). Raman spectroscopic study of the transformation of nitrogen-bearing K-cymrite during heating experiments: Origin of kokchetavite in high-pressure metamorphic rocks. *Journal of Raman Spectroscopy*, **54**(11), 1183–1190.

Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Seryotkin Y.V., Kruk A.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A. (2023). Nitrogen fractionation in mica metapelite under hot subduction conditions: Implications for nitrogen ingassing to the mantle. *Chemical Geology*, **628**, 121476.

Massonne, H.J. (2011). Phase relations of siliceous marbles at ultrahigh pressure based on thermodynamic calculations: examples from the Kokchetav Massif, Kazakhstan and the Sulu terrane. *China. Geol. J.* **46** (2–3), 114–125.

Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. (2013). Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging. *Eur. J. Mineral.* **25** (5), 807–816.

Cymrite as mineral clathrate: An overlooked redox insensitive

Ono S. (1998). Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J. Geophys. Res.* **103**: 18253– 18267.

Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. (2017). High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts. *CrystEngComm*. **19**, 4459–4475.

Plank T. (2014). The chemical composition of subducting sediments. in: Holland HD, Turekian KK (Eds) Treatise on Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 607–629.

Plank T., Manning C.E. (2019). Subducting carbon. *Nature*. **574** (7778), 343–352.

Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Sokol A.G., Korsakov A.V., Seryotkin Y.V., Glazyrin K.V., Musiyachenko K. (2021). Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **106** (3), 404–409.

Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Glazyrin K.V., Korsakov A.V., Sokol A.G., Kokh K.A. (2024). Compressibility and pressure-induced structural evolution of kokchetavite, hexagonal polymorph of KAlSi₃O₈, by single-crystal X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **109** (7), 1284–1291

Schmidt M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E. (2004). Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228** (1–2), 65–84.

Schmidt M., Poli S. (2014). Devolatilization during subduction. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, p. 669–701.

Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kruk A.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanov Y.N. (2020).

transporter of nitrogen in the mantle. *Gondwana Res.* **79**, p. 70–86. Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Kotsuba D.A., Korsakov A.V., Sokol E.V., Kruk A.N. (2023a). Nitrogen storage capacity of heapsitic muscouits and K cumrite under the conditions of hot

phengitic muscovite and K-cymrite under the conditions of hot subduction and ultra high pressure metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **355**, 89–109.

Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N. (2023b). Composition of supercritical fluid in carbonate-and chlorine-bearing pelite at conditions of subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* **178**(12), 90.

Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N., Skuzovatov S.Y., Kiseleva, D.V. (2024). Trace-element mobility in pelite-derived supercritical fluid-melt at subduction-zone conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **179**(5), 1–18.

Sokol E., Kokh S., Kozmenko O, Novikova S., Khvorov P., Nigmatulina E., Belogub E., Kirillov M. (2018). Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues. *Minerals.* **8** (8), 344.

Sudo A., Tatsumi Y. (1990). Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **17**, 29–32.

Trønnes R.G. (2002). Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5-15 GPa. *Mineral. Petrol.* **74**, 129–148.

Ulmer P., Trommsdorff V. (1995). Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*. **268**(5212), 858–861.

СОКОЛ и др.

THE FORMATION OF K-CYMRITE IN SUBDUCTION ZONES AND ITS POTENTIAL IN THE TRANSPORT OF POTASSIUM, WATER AND NITROGEN INTO THE MANTLE

A. G. Sokol^{a,*}, A. V. Korsakov^{a,**}, A. N. Kruk^{a,***}

^aV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ave. Koptyuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

> *e-mail: sokola@igm.nsc.ru **e-mail: korsakov@igm.nsc.ru ***e-mail: krukan@igm.nsc.ru

Received May 24, 2024 Revised August 01, 2024 Accepted August 08, 2024

The conditions for the formation of K-cymrite in volatile-rich pelite and partially devolatilized quartzmuscovite-chlorite schist were experimentally investigated at pressures of 5.5, 6.3, and 7.8 GPa and temperatures ranging from 900 to 1090 °C. The experimental samples at these P-T conditions formed an eclogite-like assemblage of solid phases (Grt+Coe+Phe+Cpx+Ky, with accessory Po+Ru+Zrn±Mnz) and water-enriched supercritical fluid-melt. Analysis of the obtained data indicates that the stability of phengite and its potential replacement by K-cymrite in the eclogite-like residue depends on the P-T conditions and the amount of volatiles in the metasediment. In samples of volatile-rich pelite and schist at 5.5 GPa and 900 °C, as well as at 6.3 GPa and 1000°C, phengite remains stable in equilibrium with the fluid-melt (3–13 wt%). For the first time, phase assemblage with phengite and K-cymrite (\pm kokchetavite) was identified using Raman mapping in samples of pelite and schist obtained at 7.8 GPa and 1070 °C. It was concluded that the most effective transport of volatiles (primarily water) in the metasediment to depths exceeding 240 km may occur during its partial and early (before the formation of supercritical fluid-melt) devolatilization. In this case, almost all phengite may reach depths of 240 km during subduction of the metasediment and then transform into water-bearing K-cymrite. Furthermore, in the presence of nitrogen in the metasediment, nitrogen-bearing K-cymrite can facilitate the further transport of LILE (large-ion lithophile elements), water, and nitrogen. However, the formation of a significant portion of supercritical fluid-melt leads to the complete dissolution of phengite with increasing P-T parameters, making further transport of LILE, water, and nitrogen impossible. During deep multi-stage devolatilization, phengite remains stable up to depths of 240 km; however, during further subduction, it likely transforms into an anhydrous mineral such as K-hollandite.

Keywords: subduction, deep cycles of volatiles, metasediment, fluid, experiment at high pressures and temperatures, phengite, K-cymrite

УДК 550.41

ХРЕБЕТ ШАКА (ЮЖНАЯ АТЛАНТИКА) — ОСТАНЕЦ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ?

© 2024 г. Н. М. Сущевская^{*a*, *}, Г. Л. Лейченков^{*b*, *c*, **, Б. В. Беляцкий^{*d*, ***}, Д. А. Агапитова^{*b*}}

 ^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия
^bВсероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. И.С. Грамберга,
Английский пр., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия
^cСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
^dВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, ФГБУ "Институт Карпинского", Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия
*e-mail: nadvas@geokhi.ru

*e-mail: nadyas@geokhi.ru **e-mail: german_l@mail.ru ***e-mail: bbelyatsky@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г. После доработки 01.08.2024 г. Принята к публикации 09.08.2024 г.

В результате исследования магматических пород базальт-андезитового ряда, драгированных на хребте Шака в Южной Атлантике, установлено, что они отличаются от базальтов СОХ и океанических островов и имеют сопоставимый с проявлениями мантийного плюма Кару-Мод в центральной Гондване возраст: 183.8 ± 2.2 млн лет. Геохимические и Sr-Nd-Pb изотопно-геохимические особенности изученных магматических пород указывают на их сходство с юрскими базитовыми комплексами провинции Феррар в Антарктиде и Фолклендских островов, которые сформировались в результате внедрения плюма Кару-Мод и под воздействием палеотихоокеанской субдукции. Поступление обломочного материала в район исследований за счет ледового разноса признано маловероятным. На основании выполненных исследований сделан вывод — хребет Шака представляет собой континентальный блок, перемещенный в раннемеловое-раннемиоценовое время при раскрытии Южной Атлантики вдоль протяженного трансформного разлома от континентальной окраины Африки в современное положение в область тройного сочленения Буве.

Ключевые слова: Южная Атлантика, срединно-океанический хребет, трансформные разломы, хребет Шака, мантийный плюм, горячая точка, континентальная кора, геохимия, геохронология

DOI: 10.31857/S0016752524120034, EDN: IDSHOR

ВВЕДЕНИЕ

Формирование южной части Атлантического океана началось 130 млн лет назад в результате распада Западной Гондваны под влиянием мантийных плюмов с разделением Африки, Южной Америки и Антарктиды (Dalziel et al., 2000; Elliot, Fleming, 2000; Лейченков и др., 2003; Leitchenkov et al., 2008). Процесс разрастания морского дна характеризовался сложной геодинамикой, определяемой возникновением протяженных трансформных разломов и тройных сочленений, перескоками осей спрединга, отделением микроконтинетов, а также воздействием горячих точек и появлением многочисленных вулканических поднятий и плато (Дубинин и др., 2024). Этот район Мирового океана является наименее изученным, и многие этапы раскрытия Атлантики, а также роль мантийных плюмов в строении и эволюции ее литосферы остаются до сих пор неясными.

Сформировавшаяся структура океанической коры южной части Атлантического океана и примыкающего к ней Индийского океана включает в себя медленноспрединговые хребты: Юго-Западный Индийский хребет (ЮЗИХ), Срединно-Атлантический хребет (САХ) и Американо-Антарктический хребет (ААХ), сходящиеся в районе тройного сочленения Буве (ТСБ) (рис. 1). Их сложная многоэтапная эволюция имеет свои особенности для каждого из указанных хребтов, которые проявлялись в динамике движения плит, темпах разрастания коры и магматизме (Cannat et al., 2003, 2008; Сущевская и др., 2016; Дубинин и др., 2024).

Западное окончание Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ), к которому принадлежит трансформный разлом и хребет Шака, отличается ультрамедленным спредингом со скоростью раскрытия 1.5–1.6 см/год. Трансформный разлом Шака находится на границе двух областей западного окончания ЮЗИХ, к востоку от него сформировалась область хребта, практически лишенная вулканических поднятий. Хребет Шака расположен в северо-западном борту одноименного трансформного разлома (рис. 1), смещающего ЮЗИХ в юго-западном направлении почти на 100 км. Хребет имеет длину около 300 км, ширину от 8 до 12 км и высоту над окружающим дном океана более 1000 м. По своей морфологии он похож на хребет Агульяс, который развит на северо-западной стороне протяженного палеотрансформного разлома Агульяс (Uenzelmann-Neben, Gohl, 2004; рис. 1).

Первые исследования морского дна, сопровождаемые отбором образцов каменного материала, юго-восточной части Атлантического океана в районе ЮЗИХ и смещающих его трансформных разломов, включая долину трансформного разлома Шака, были выполнены в 1980 году Океанографическим институтом Вудс-Хола (WHOI. Вудс-Хол. США) и Университетом Кейп-Тауна (рис. 1; Le Roex et al., 1983). Коллекция образцов океанического дна, обшей массой около 450 кг. включала преимущественно афировые и плагиофировые обедненные базальты океанических хребтов (Le Roex et al., 1983). В 2001-2003 г.г. Океанографический институт продолжил изучение Южной Атлантики (многолучевое эхолотирование и отбор образцов, рис. 1), в результате которого было установлено, что северный фланг зоны разлома Шака перекрыт рядом реликтовых вулканических конусов. Находка расслоенных отложений пеплового потока и лаппилевых туфов (Lin et al., 2003) при драгировании одного из этих конусов, а также наличие отрицательной остаточной мантийной гравитационной аномалии в редукции Буге к востоку от острова Буве (спутниковая альтиметрия), позволили высказать предположение о формировании хребта Шака в результате взаимодействия



Рис. 1. Район работ НИС «Академик Федоров» 2016 г. в пределах хребта Шака.

(a) Поле силы тяжести (редукция в свободном воздухе) южной части Атлантического океана (данные альтиметрии, Sandwell et al., 2014). Рамкой показан район исследований.

ААХ — Американо-Антарктический хребет; КА — котловина Агульяс, ПА — плато Агульяс, ПМ — поднятие Метеор, ПСВГ — поднятие Северо-Восточная Георгия, САХ — Срединно-Атлантических хребет, ХА — хребет Агульяс, ТРА — трансформный разлом Агульяс, ФП — Фолклендское плато, ЮЗИХ — Юго-Западный Индийский хребет, ЮСО — Южные Сэндвичевы острова.

(б) Батиметрия района хребта Шака (Summary of recommendations..., 2019 с дополнениями). Красными точками показаны номера станций драгирования 2016 г. Желтыми точками показаны пункты драгирования Океанографического института Вудс-Хола, выполненные в 1982 (в южной части ТР Шака) и 2001 гг. (в центральной части хребта Шака). ТР – трансформный разлом, ЮЗИХ – Юго-Западный Индийский хребет.

мигрирующей горячей точки Буве с трансформным разломом Шака (Lin et al., 2003; Georgen et al., 2001).

В марте 2016 г. было выполнено драгирование хребта Шака на трех станциях и многолучевое эхолотирование в его юго-западной части. Работы выполнялись специалистами ФГБУ «ВНИИОкеангеология» на научно-экспедиционном судне «Академик Федоров» в рамках договора между Норвежским Нефтяным Директоратом (NPD) и ОАО «ГНИНГИ» по программе расширения внешней границы континентального шельфа Норвежских территорий в соответствии со статьей 76 «Конвенции ООН по морскому праву» (Summary of recommendations..., 2019). Норвежская сторона любезно предоставила часть собранного за время экспедиции донно-каменного материала российской стороне для дальнейших научных исследований.

По мнению норвежских специалистов, поднятые образцы горных пород, как ожидаемые магматические породы, так и экзотические для океана — граниты, гнейсы, алевриты и др., попали на океаническое дно из Антарктики или островов окружающих море Скоша за счет ледового разноса, и только единичные образцы базальтов можно связать с магматизмом хребта Шака, обусловленным проявлением (следом) горячей точки Буве (Brekke et al., 2016; Summary of recommendations..., 2019).

Основной целью настоящего исследования является оценка геохимического характера базальтового магматизма хребта Шака и возраста его вулкано-плутонической активности.

ДРАГИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате проведенного в рейсе НЭС «Академик Федоров» 2016 года драгирования склонов хребта Шака на трех станциях было поднято около 700 кг донно-каменного материала, представленного обломками пород различного состава и разной степени окатанности, размером от 5 до 80 см. Драгирование на станциях 2 и 3 выполнялось вверх по падению юго-восточного склона хребта Шака, имеющего углы 12-20°, а на станции 1 — на локальной возвышенности в пределах платообразного участка хребта. При этом на станциях 2 и 3 поднято примерно равное по весу количество материала: 297 кг (9 образцов) и 366 кг (64 образца), соответственно, а на станции 1, наиболее близкой к поднятию Буве, всего 36 кг (15 образцов). Результаты визуального анализа свидетельствуют, что из всех поднятых образцов горных пород около 44% являются полуокатанными, 40% – полуугло-

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

ватыми, 10% — угловатыми и 6% — окатанными, при этом какой-либо корреляции степени окатанности с составом пород не установлено. Вес образцов варьирует от сотен грамм до 50-70 кг (Summary of recommendations..., 2019). На станции 1 (южное подножие локальной возвышенности на ЮЗ оконечности хребта Шака) среди драгированного материала преобладают туфы и базальтоиды, но присутствуют также (по одному образцу) окатанные валуны гнейса, гранита и известняка; на станции 2 (на восточном склоне локальной возвышенности в южной части хребта Шака) поднято 6 образцов базальта и долерита и 3 образца осадочных пород; а на станции 3 около 56% поднятого материала представлено базальтами, долеритами и габбро, в том числе апобазальтоидными кристаллическими сланцами (35 образцов), 39% - гнейсами, гранитами (преимущественно) и осадочными породами (25 образцов), и 5% - вулканическим шлаком (4 образца). Первично магматические породы мафического состава с содержанием SiO, менее 54% представлены всего 15 образцами из 36 изученных (табл. S1; дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи).

Для геохимической характеристики базальтового магматизма хребта Шака и оценки возможной его генетической связи с горячей точкой Буве (в настоящее время фиксируемой в районе ТСБ) нами было отобрано 11 образцов (вся коллекция составляет 88 образцов) наименее измененных интрузивных (габбро-долериты, диориты, гранодиориты) и эффузивных (от базальтов до дацитов и риолитов) пород со всех трех станций драгирования (табл. 1). Результаты анализов по составам главных компонентов и литофильных элементов, выполненных методами XRF (ГЕОХИ РАН), дополнены данными, полученными норвежскими коллегами (см. электронное приложение, табл. S1) при анализе всех 36 образцов магматических пород (анализ выполнен методом ИСП-МС при сплавлении растертой пробы с тетраборатом лития, контроль воспроизведения результатов анализа по составу BCR-2 не превышает 1-2%, за исключением MnO ~9%, геол. факультет, университет Бергена, Норвегия).

Определение состава базальтов методом XRF

Валовые составы базальтов (табл. 1) определены методом XRF в ГЕОХИ РАН на рентгеноспектральном флюоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V.). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh анодом, мощностью 3kW сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200, LIF-220) и детектирующим устройством. Пробы для анализа были изготовлены путем прессования в таблетки диаметром 20 мм растертого до 200 меш

	FB-3-2-58 (базалыт)	44.961	1.609	13.044	11.366	0.177	11.589	6.343	3.576	0.001	0.132	66.9	99.788
-	FB-3-2-57 (хпоритиз. базальт)	48.109	0.923	11.439	16.189	0.193	6.934	10.183	1.827	1.517	0.1	2.38	99.794
	FB-3-2-44 (риолит)	78.82	0.249	13.1	1.35	0.021	0.1	0.81	4.4	0.48	0.043	0.55	99.923
	FB-3-2-33 (афировый андезито- базальт)	61.766	0.766	17.634	5.744	0.102	1.86	1.198	1.777	3.07	0.16	5.68	99.757
	FB-3-2-28 (апобазальтовый кристаллосланец)	61.314	0.847	18.87	6.1	0.032	1.288	0.249	1.345	3.44	0.14	6.18	99.805
Номера образцов	FB-3-2-23 (оливиновый базальт)	55.176	0.758	18.571	7.887	0.139	4.4	9.084	2.655	0.552	0.096	0.52	99.838
	FB-3-1-1 (долерит)	55.271	1.808	13.279	15.522	0.166	2.532	6.926	2.578	1.455	0.218	0	99.755
	FB-2-3-3 (риодацит)	72.06	0.164	16.87	1.43	0.025	0.32	0.16	1.68	4.76	0.042	2.3	99.811
	FB-2-3-4 (дацит)	66.46	0.724	16.29	4.66	0.046	1.39	1.02	1.87	3.17	0.158	4.05	99.838
	FB-1-1-5 (вулканический туф дацитового состава)	63.75	0.784	14.33	6.22	0.118	0.61	4.59	4.39	1.64	0.153	3.24	99.825
	FB-1-1-14 (вулканический туф дацитового состава)	64.53	0.863	14.81	6.64	0.124	0.75	4.48	4.21	1.75	0.17	1.52	99.847
	Элементы, мас.%	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K ₂ 0	P_2O_5	п.п.п.	сумма

Таблица 1. Составы образцов драгированных пород на хребте Шака

СУЩЕВСКАЯ и др.

исходного материала весом 300 мг с добавлением в качестве связывающего вещества полистирола в соотношении 5:1. Из отдельной навески определяли потери при прокаливании.

Определение изотопного состава Sr, Nd и Pb

Изотопный состав Sr, Nd и Pb пород драгированных образцов определялся в Центре изотопных исследований ФГБУ «Институт Карпинского» (С.-Петербург, табл. 2). Химическая сепарация элементов осуществлялась хроматографическим методом на ионообменных колонках. Бланки (холостой опыт) при проведении анализов не превышали 0.01 и 0.1 нг для Rb и Sr, и 0.02 нг для Sm, Nd, и 0.01 нг для Pb. Содержания элементов определялись методом изотопного разбавления с добавлением калиброванного изотопного трассера (⁸⁴Rb-⁸⁷Sr, ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd). Измерения изотопного состава элементов проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре TRITON TI (Thermo Scientific) в статическом режиме регистрации масс-спектров. Для нормализации измеренных изотопных отношений использовались природные значения отношений ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.375209 и ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. Изотопный состав международных стандартов процессе аналитических сессий в соответ- $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512109$ ствовал: \pm 0.000006 (JNdi-1). 87 Sr/ 86 Sr = 0.710225 ± 12 (NBS-987), 206 Pb/ 204 Pb = 16.913 ± 0.001, 207 Pb/ 204 Pb = 15.451 ± \pm 0.001, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 36.594 \pm 0.001 (NIST-981). Погрешность соответствующего изотопного отношения в таблице приведена при 95% уровне значимости в абсолютных величинах (2s, abs) или процентах (2s, %).

Методика определения возраста

Для датирования было выбрано 8 наименее измененных образцов, которые характеризовались исходно угловатой формой, отражающей минимальное участие в поверхностном разносе (денудация, ледовый разнос). Все отобранные образцы имеют типично магматическую текстуру, минеральный и химический состав, соответствующий габбро-долеритам со среднезернистой массивной текстурой, образованной выделениями плагиоклаза размером до 1.5 мм (до 40% по объему породы) и пироксена до 2 мм (до 60%). В некоторых образцах присутствуют отдельные зерна оливина, а также отмечается частичная хлоритизация и поверхностное ожелезнение при взаимодействии с морской водой.

Предварительный поиск минералов-геохронометров производился на сканирующем электронном микроскопе (CamScan MX2500S, Oxford Instruments, Англия) по серии прозрачно-полированных шлифов с идентификацией минеральных

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

вылелений крупнее 1 мкм по пику ширкония (балделеит, циркон). В трех образцах были обнаружены мелкие (от 5 до 10 мкм) выделения циркона, титанита, апатита и бадделеита, и только в двух изученных образцах бадделеит оказался достаточно крупным для последующего выполнения локального уран-свинцового анализа на вторично-ионном микрозонде (SHRIMP-IIe). Концентрирование и выделение фракции балделеита производилось гидросепарацией на вибростоле (Holman-Wilfley 800) из предварительно измельченной и растертой до 100-200 мкм (истиратель ЛДИ-65) фракции навески образца 100 г по оригинальной методике (аттестованная методика предприятия ФГБУ «Институт Карпинского» №106/2018). В результате сепарации было выделено из каждого образца от 30 до 50 единичных зерен бадделеита или их обломков, и смонтированы в микропрепарат из эпоксидной смолы вместе с международными геохронологическими стандартами «бадделеит Палабора» и циркон 91500. Для выбора участков (точек) для датирования на поверхности зерен использовались как оптические изображения (в проходящем и отраженном свете), так и в обратно отраженных электронах и катодо-люминесцентные, отражающие внутреннюю структуру и зональность бадделеита (накопленные на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S).

Дальнейший локальный U-Pb изотопный анализ бадделеита производился на вторично-ионном микрозонде высокого разрешения SHRIMP-IIe (Sensitive High Resolution Ion Micro Probe II with multicollector) в Центре изотопных исследований Всероссийском научно-исследовательском во геологическом институте им. А.П.Карпинского (Санкт-Петербург) по методике, описанной ранее в (Родионов и др., 2009; Rodionov et al., 2012). Интенсивность первичного пучка молекулярных отрицательно заряженных ионов кислорода составляла 4 нА, пучок фокусировался так, чтобы диаметр пятна (кратера) составлял не более 30 мкм. U-Pb изотопные отношения нормализовались по величине 0.37652, приписанной стандарту "бадделеит Палабора", что соответствует возрасту 2060 млн лет (Heaman, 2009). Концентрации ²³⁸U и ²³²Th в измеренных зернах бадделеита оценивались относительно стандарта циркона 91500 с концентрацией урана 81.2 мкг/г. Поскольку бадделеит относится к минералам с пониженным Th/U отношением, коррекция на содержание нерадиогенного свинца производилась по измеренному сигналу 208 изотопа Pb (²⁰⁸Pb-метод коррекции, Hinthorne et al., 1979; Compston, et al., 1984).

Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) в таблице уран-свинцовых данных (см. электронное приложение, табл. S2) приводят-

СУЩЕВСКАЯ и др.

Образец	Bec, r	Rb, ppm	Sr, ppm	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	2σ%	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ %	2σ abs.
FB 3-1-1	0.12084	54.1	146	1.07211	0.177	0.712765	0.0015	0.000011
FB 3-2-23	0.10686	12.7	197	0.18761	0.120	0.703891	0.0007	0.000005
FB 3-2-58	0.10160	0.855	83.4	0.02966	0.116	0.705153	0.0015	0.000010
Образец	Bec, r	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	2σ%	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2σ%	2σ abs.
FB 3-1-1	0.12084	5.88	24.1	0.14704	0.330	0.512390	0.0004	0.000002
FB 3-2-23	0.10686	2.20	7.65	0.17380	0.121	0.512944	0.0006	0.000003
FB 3-2-58	0.10160	3.78	10.8	0.21172	0.149	0.513093	0.0006	0.000003
Образец	Bec, r	I ²⁰⁶ Pb mV	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ abs.	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ abs.	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ abs.
FB 3-1-1	0.12084	7136	18.9213	0.0005	15.6571	0.0006	38.8084	0.0021
FB 3-2-23	0.10686	2671	18.6162	0.0008	15.5923	0.0009	38.5665	0.0027
FB 3-2-58	0.10160	2121	18.6092	0.0007	15.5788	0.0007	38.4773	0.0018

Таблица 2. Содержания и изотопные отношения Sr, Nd и Pb в долеритах хр. Шаки

Изотопные значения, пересчитанные на возраст излияния 180 млн лет

Образец	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) ₁₈₀	(¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd) ₁₈₀	$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{180}$	(²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb) ₁₈₀	(²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb) ₁₈₀
FB 3-1-1	н.о.	н.о.	18.6090	15.6416	38.3953
FB 3-2-23	0.703411	0.512739	18.3858	15.5809	38.2931
FB 3-2-58	0.705077	0.512843	18.4904	15.5729	38.3503

ся на уровне одной сигмы, а погрешность вычисленных конкордантных возрастов на уровне двух сигм (95% доверительный интервал). Обработка результатов измерений («сырых» данных) осуществлялась с использованием программы SQUID1 (Ludwig, 2000). Построение графиков с конкордией проводилось с использованием программы ISOPLOT/EX ver.3.4 (Ludwig, 2003).

Локальный элементный анализ бадделеита (РЗЭ и Hf) проводился на вторично-ионном микрозонде SHRIMP-IIe. Интенсивность первичного пучка молекулярных отрицательно заряженных ионов кислорода О²⁻ составляла 3-4 нА, диаметр аналитического кратера 25-30 мкм. Вторичные положительно заряженные ионы направлялись с помощью ускоряющего напряжения 10 кВ в масс-спектрометр и регистрировались электронным умножителем в одно-коллекторном режиме. Применение энергетического фильтрования обеспечивало частичное подавление избыточной интенсивности сигнала от изотопа ⁹¹Zr (опорный пик) при одновременном подавлении паразитических сигналов наложения ионов гидридов, окислов и других комплексов, что в совокупности с масс-разрешением 4000-5000 (1% высоты пика)

позволило уверенно отделять каждый измеряемый сигнал изотопов РЗЭ. Во время анализа регистрировалось 3 масс-спектра нижеперечисленных изотопов: 91 Zr, 139 La, 140 Ce, 141 Pr, 143 Nd, 146 Nd, 147 Sm, 149 Sm, 151 Eu, 153 Eu, 155 Gd, 157 Gd, 159 Tb, 161 Dy, 163 Dy, 165 Ho, 166 Er, 167 Er, 169 Tm, 171 Yb, 172 Yb, 175 Lu, 178 Hf, 180 Hf. Время регистрации вторичного тока ионов составляло: 2 с для ⁹¹Zr, от 15 до 40 секунд для лёгких РЗЭ, 5-10 с для тяжёлых РЗЭ и двух изотопов Hf, общая длительность анализа не превышала 40 мин. Массовые доли РЗЭ и гафния рассчитывались с использованием программы MS Excel по измеренным отношениям каждого элемента к измеренной интенсивности изотопа ⁹¹Zr и известной его концентрации в стандарте NIST-611, при пересчете использовалась стехиометрическая формула бадделеита ZrO₂. Регистрация парных изотопов РЗЭ позволяла осуществлять дополнительный контроль качества анализа по степени совпадения полученных оценок содержания элемента (с учетом природной распространенности). Контроль качества анализа определялся по воспроизводимости результатов оценки содержания РЗЭ международного стандарта "бадделеит Палабора", измеряемого в качестве вторичного стандарта в каждой аналитической сессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Краткая характеристика состава магматических пород

В целом драгированные на хребте Шака магматические породы (туфы и базальтоиды) имеют значительные вариации состава, однако, какой-либо пространственной приуроченности различных по составу пород не отмечено, хотя сами станции драгирования разнесены на значительные расстояния: между станциями отбора 1 и 2 расстояние 85 км, а между станциями 2 и 3 — 224 км. Составы проанализированных долеритов и андезитов отличаются присутствием вкрапленников плагиоклаза от 50 до 80% в андезитах, клинопироксена от 40 — 50 до 5 —10%, незначительным присутствием оливина (0.1 — 0.7%) и *Орх* 0 — 5%. Основная масса состоит из плагиоклаза и стекла (до 35 — 50% от основной массы).

На рис. 2 привелены вариации главных компонентов в зависимости от содержания MgO в изученных образцах пород (табл. 1) в сравнении с ранее полученными данными при анализе образцов этой коллекции (см. Румянцева и др., 2021; см. электронное приложение, табл. S1). На основании имеющихся данных можно наметить тренд дифференциации состава от базальтов и андезитов, до дацитов и риолитов. Химический состав изученных образцов варьирует в широких пределах (рис. 2): так интервал содержания MgO от 0.1 до 11.6 мас.%, SiO₂ от 45 до 78.8 мас.%, Al₂O₂ 11.4 — 18.6 мас.%, CaO 0.2 — 10 мас.%, Na₂O 1.4 — 4.4 мас.%, K₂O (на рис. 2 не показано) 0.01 - 4.8мас.%. Базальты и андезиты, в целом, относятся к низко-титанистым сериям: в базальтах содержание TiO₂ достигает 0.9 - 1.5 мас.%, а в андезитах колеблется от 0.2 до 1.8 мас.%, что определяется примесью магнетита. Для сравнения на рис. 2 приведены вариации главных компонентов для обогащенных в разной степени литофильными элементами толеитовых базальтов района ТСБ (Сущевская и др., 1999). Как видно из графиков составы толеитовых базальтов района ТСБ в целом близки составам базальтов хребта Шака. Однако вариации состава базальтов ТСБ не образуют столь протяженных трендов дифференциации, что не типично для островного магматизма. Основным отличием базальтовых магм ТСБ и хребта Шака являются более высокие содержания TiO, и железа в толеитах ТСБ, а также, возможно, повышенный уровень SiO₂ и Al₂O₃ в долеритах хребта Шака. Необходимо отметить, что породы хребта Шака претерпели и большую степень изменения. Близость трендов дифференциации магм хребта Шака и ТСБ в высокомагнезиальной области может отражать высокие степени плавления первичных

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

базальтовых расплавов хребта Шака (по аналогии с расплавами ТСБ). Изливающиеся в районе ТСБ магмы образованы при дифференциации первичных расплавов, генерация которых происходила при полибарическом фракционном плавлении лерцолитовой мантии в интервале давлений 20 – 9 кбар, суммарной степенью плавления 16 – 18%, и температурах 1350-1300°С (Сущевская и др., 1999). Эволюция магматической системы ТСБ проходила по классической схеме кристаллизационной дифференциации толеитовых расплавов: $Ol \rightarrow Ol + Pl \rightarrow Ol + Pl + Cpx \pm Mgt$ (Сущевская и др., 1999; Migdisova et al., 2004). Близкая схема фракционирования возможна и для магм хребта Шака, в которых главными породообразующими фазами являются $Ol + Pl + Cpx \pm Mgt$ (рис. 3). Подтверждением этому служит более ранняя кристаллизация плагиоклаза по сравнению с магнезиальным клинопироксеном, температура кристаллизации которого 1000-1200 °C, а давление не превышает 5 кбар, и кристаллы которого встречаются в плагиоклазе (габбро-долерит образца FB-3-2-59, Румянцева идр., 2023).

Возраст базальтового магматизма

Возраст базальтового магматизма хребта Шака, как было указано выше, определялся на основании локального уран-свинцового изотопного датирования единичных зерен бадделеита из двух образцов долерита (станции драгирования 1 и 3) с использованием вторично-ионного масс-спектрометра SHRIMP-IIe («Институт Карпинского», С.-Петербург).

Результаты локального анализа бадделеита: Всего было выполнено 37 локальных уран-свинцовых изотопных анализов в 35 зернах бадделеита пробы долерита FB-1-1-2. Размеры зерен в отдельных случаях позволяли провести два замера из одного зерна, но в целом ширина зерен не превышала 20-30 мкм, что приводило к частичному захвату вещества матрицы эпоксидной смолы при позиционировании ионного пучка на поверхность зерна бадделеита и, соответственно, повышенной доле нерадиогенного свинца в анализе (до 4% во фракции ²⁰⁶Pb, см. электронное приложение, табл. S2). Однако высокое содержание урана от 60 до 890 мкг/г (среднее: 292 ± 126 мкг/г) и низкое тория (2-60 мкг/г) при умеренном содержании радиогенного свинца $(2-22, при среднем 7.25 \pm 3.0 мкг/г)$ позволило измерить изотопные отношения с индивидуальной погрешностью на уровне 3.4-3.8% для отношения ²³⁸U/²⁰⁶Pb и не хуже 6-7% для отношения ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и рассчитать средневзвешенный возраст по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U при коррекции изотопного состава свинца на долю нерадиоген-



Рис. 2. Содержание оксидов главных элементов (мас.%) в габбро-долеритах хребта Шака. *1* — данные табл.1, *2* — данные (Румянцева и др., 2021), *3* — данные 2017 г. (см. электронное приложение, табл. S1), *4* — базальты района тройного сочленения Буве (ТСБ) по данным (Сущевская и др., 1999). Полем показаны толеиты ТСБ.

ного по 208-изотопу (величина Th/U 0.05±0.03) 181.3±2.8 млн лет, при вариации индивидуального возраста зерен от 168 до 200 млн лет. Однако повышенная величина среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО) 1.7 при расчете этого возраста указывает на относительную негомогенность выборки, возможно, обусловленную несоответствием модельного изотопного состава нерадиогенного свинца при расчете радиогенных отношений. При удалении 5 анализов с наиболее экстремальными значениями возраста (как с высокими, так и низкими) средневзвешенная оценка возраста составляет 182.4±2.7 млн лет при СКВО равном 1.2 (вероятность 0.2). Построение диаграммы в координатах измеренных отношений и расчет линейной корреляции смешения радиогенной компоненты с нерадиогенной позволяет оценить возраст по пересечению с конкордией в 180.3±3.7 млн лет при СКВО равном 1.6 и составом нерадиогенной компоненты ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.4855±0.005. Удаление двух анализов из совокупности позволяет рассчитать линейную корреляцию со СКВО равным 1.4 и возрастом радиогенной компоненты 180.2±2.9 млн лет и тем же составом нерадиогенной компоненты. Неопределенность изотопного состава нерадиогенной компоненты, тем не менее, позволяет рассчитать конкордантный возраст по всей совокупности выполненных локальных анализов (37), как в координатах Тера-Вассербурга, так и Аренса-Везерилла (рис. 4a): 182.4±2.5 млн лет (СКВО и вероятность конкордантности 0.2 и 0.6, соответственно) и 181.2±2.5 млн лет (СКВО

0.3, вероятность 0.6), соответственно. Однако разброс аналитических данных и в этом случае остается значительным СКВО 1.4. Поэтому в качестве наиболее вероятной оценки возраста образования уран-свинцовой системы бадделеита образца FB-1–1-2, и его кристаллизации, а также времени внедрения габбро-долерита юго-западной оконечности хребта Шака мы принимаем величину *182.4*±2.7 млн лет (средневзвешенный возраст по отношению 206 Pb*/ 238 U по 32 анализам).

Изученный бадделеит образца FB-3-1-1 представлен удлиненными кристаллами с хорошо развитыми гранями пинакоида 20×50-60 мкм или обломками кристаллов изометричной формы 20×20 мкм. Всего проведено 26 анализов в 20 зернах (см. электронное приложение, табл. S2). Повышенная доля нерадиогенного свинца от 0.3 до 13.5% (среднее 2.5±1.9%) при содержании урана 300-1800 мкг/г (среднее 834±391), тория 7-100 (среднее Th/U 0.04±0.01) и радиогенного свинца 6-47 (ср. 22.8±9.8) мкг/г обеспечили аналитическую погрешность измерений индивидуальных отношений ²³⁸U/²⁰⁶Pb на уровне 4.3-4.6%, а ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb от 2.7 до 9%. Вариации возраста единичных зерен, рассчитанного по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U (с коррекцией на долю нерадиогенного свинца по измеренному 208 изотопу Pb), соответствуют интервалу от 169 до 216 млн лет, а расчет средневзвешенного возраста по всей совокупности измерений бадделеита этого образца — 188.1±5.2 млн лет при СКВО равном 1.9. Удаление 4 анализов из расчета (с наиболее экстремальными значениями возраста) позволяет рассчитать средневзвешенную оценку возраста 186.5±3.8 млн лет при величине СКВО 1.04. Расчет линии смешения в координатах измеренных отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и ²³⁸U/²⁰⁶Pb определяет возраст радиогенной компоненты 189.7±6.1 млн лет, но с повышенной величиной СКВО до 2.2. При удалении из расчета четырех анализов линия смешения рассчитывается с хорошей величиной СКВО 1.2 (вероятность 0.23) и возрастом радиогенной компоненты 186.1±4.0 млн лет и величиной ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.770±0.005 для нерадиогенной компоненты (22 анализа). Расчет конкордантного возраста в координатах ²⁰⁷Pb*/²³⁵U - ²⁰⁶Pb*/²³⁸U и ²³⁸U/²⁰⁶Pb* - ²⁰⁷Pb*/²⁰⁶Pb* по 23 анализам из 26 выполненных приводит к сопоставимой величине 185.9±3.5 млн лет (СКВО конкордантности 0.6, вероятность 0.5) и 186.8±3.8 млн лет (СКВО конкорданости 0.8, вероятность 0.4), соответственно (рис. 4б, диаграмма с конкордией в координатах Тера-Вассербурга). Принимая во внимание относительно большую долю нерадиогенной компоненты во всех единичных анализах бадделе-

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

ита этого образца и неопределенность ее состава, приводящую к повышенным погрешностям определения соотношения радиогенный изотоп/материнский, за наиболее вероятную оценку возраста образования уран-свинцовой системы и кристаллизации самого бадделеита мы принимаем величину *186.5±3.8* млн лет (средневзвешенный возраст по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U по 22 анализам).

Для геохимической характеристики датируемого бадделеита был выполнен локальный анализ состава и содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в 6 зернах образца FB-3-1-1 (см. электронное приложение, табл. S3). Суммарное содержание P3Э в изученных зернах варьирует от 200 до 1100 мкг/г (медиана \pm среднее отклонение, 540 \pm 240 мкг/г, с аномально высоким суммарным содержанием РЗЭ в одном зерне до 5400 мкг/г). При этом нормированное на состав хондрита распределение РЗЭ характеризуется фракционированным составом с (Lu/La), от 30 до 10300 (2028±3430), с относительно более фракционированными тяжелыми РЗЭ и менее выраженным фракционированием легких: (Lu/Gd)_n 11-48 (33.9±8.9) и (Sm/La)_n 0.4-97 (45.7±43.6). Хорошо проявленные аномалии, положительные на церии и отрицательные на европии: (Ce/Ce*), 1.3–28 (12.9±10) и (Eu/Eu*), 0.03-0.2 (0.07±0.05) свидетельствуют об окисленных условиях кристаллизации расплавов и наличии котектического плагиоклаза, фракционирующего из расплава двухвалентный европий в значительном количестве. Необходимо отметить, что уровень содержания РЗЭ и их распределение в изученном бадделеите значительно отличается от аналогичных характеристик бадделеита карбонатитовых массивов (Палабора или Ковдор), используемого как геохронологический стандарт. Так суммарное содержание РЗЭ в бадделеите из карбонатитов обычно на один-два порядка меньше, при среднем содержании 20±13 мкг/г, европиевая аномалия выражена слабо (Eu/Eu*),: 0.8-1.2 (среднее 1.1±0.1), а цериевая аномалия более выраженная (Се/Се*).: 40-90 (среднее 60 ± 21), а распределение РЗЭ по фракционированию легких РЗЭ сопоставимо: среднее (Sm/La) ": 50±28 и существенно менее фракционированное на тяжелых РЗЭ: среднее (Lu/Gd): 14.6±2.4. В целом, и по содержанию титана, и гафния, как и по отношению Zr/Hf, изученный бадделеит также существенно отличается от этих стандартов: в бадделеите долерита хребта Шака Ti 3700±1340 и Hf 9080±990 мкг/г, при отношении $Zr/Hf 83\pm 8$, тогда как в бадделеите карбонатитовых массивов: содержание титана варьирует от 20 до 1300 мкг/г (среднее 130±120 для массива Ковдор, и 790±380 мкг/г для массива Палабора),



Рис. 3. Микрофотографии прозрачно-полированного шлифа образца долерита FB-1–1-2. а – проходящий свет (параллельные николи); б – проходящий свет (николи скрещены); в – обратно-рассеянные электроны; г – цветокодированное изображение: красное – плагиоклаз (47%), желтое – пироксен (авгит) (22%), зеленое – пироксен (пижонит) (28%), светло-синее – оливин (2%), синее – ильменит (1%), фиолетовое – титаномагнетит (<1%).



Рис. 4. Уран-свинцовые диаграммы с конкордией в координатах Тера-Вассербурга для измеренных единичных зерен бадделеита из образцов долерита со станций драгирования на хребте Шака: а – станция 1, образец FB-1–1-2; б – станция 3, образец FB-3–1-1. Поправка на долю обычного (нерадиогенного) свинца введена по измеренному содержанию 208 изотопа (²⁰⁸Pb-метод). На врезках показаны изученные зерна бадделеита, оптическое изображение в проходящем свете. ²⁰⁶Pb* – доля радиогенного Pb (см. текст).

среднее содержание гафния 8000 — 8150 мкг/г, и Zr/Hf 100 — 150. В то же время, уровень содержания РЗЭ и высокозарядных элементов в изученном бадделеите сопоставим со средними характеристиками бадделеита долеритов и базит-ультрабазитов расслоенных массивов (рис. 5).

Геохимические особенности

Используя изотопно-геохимический состав драгированных пород хребта Шака, мы попытались установить характеристические черты мезозойских магм, развитых на хребте Шака в районе трансформного разлома Шака в непосредственной близости от ТСБ. Для типизации изотопно-геохимических особенностей базальтового магматизма хребта Шака было выбрано три образца долерита, наиболее магнезиальных и слабоизмененных, со станции драгирования 3 (FB-3–1-1, FB-3–2-23, FB-3–2-58, табл.1).

Изученные образцы хребта Шака имеют умеренно радиогенный состав свинца и стронция: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ~ 18.5, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb ~ 15.6, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb ~ ~ 38.35, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ~ 0.7042, но относительно нерадиогенный состав неодима: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ~ 0.5128. Очевидно, что долериты хребта Шака (рис. 6), в целом, отличаются от обогащенных магм района ТСБ (хотя последние характеризуются большой гетерогенностью изотопных составов) и особенно базальтов острова Буве (Сущевская и др., 1999). Магматизм в районе спрединговых хребтов и острова Буве представлен как типично деплетированными рифтовыми расплавами, так и обогащенными выплавками (Сущевская и др., 1999). При этом наиболее обогащенные толеиты были драгированы со склонов острова Буве, тогда как большая часть базальтов ТСБ обладает более радиогенными составами Pb и Sr, что типично для источника HIMU-типа (Hofmann, 2007).

Различия в геохимических особенностях состава магм ТСБ и хребта Шака отчетливо выражены в спектрах распределения литофильных элементов (рис. 7 а,б) по результатам анализа 36 образцов пород трех станций драгирования (см. электронное приложение, табл. S1). Так все приведенные спектры характеризуются преимущественным обогащением (в 10 и более раз) несовместимыми элементами по сравнению с более совместимыми, заметным Nb минимумом и Pb максимумом. Этим они отличаются от большинства базальтов района ТСБ (Сущевская и др., 1999), для которых типичны спектры с отрицательной аномалией свинца (рис. 7а,б). В тоже время на рис. 76 приведены спектры трех образцов, драгированных на склонах хребта Шака, обладающих несколько иным характером распределения, а именно пониженными значениями совместимых элементов по сравнению со спектрами ТСБ. Данные образцы относятся к кумулятивным долеритам – два с повышенным содержанием глинозема (около 16 мас.%), а один (FB-1-1-4) к обогащенному MgO, содержание



Рис. 5. Распределение РЗЭ (локальный SHRIMP-IIe анализ) в изученных бадделеитах образца долерита FB-3-1-1 (синие линии), для сравнения показаны: состав РЗЭ в бадделеите протерозойских долеритовых даек Карельского блока (темносерое поле) и базит-ультрабазитовых пород Мончегорского расслоенного комплекса (Groshev et al., 2018), Балтийского щита (светло-серое поле), а также состав РЗЭ вмещающей бадделеит породы (красная линия).



Рис. 6. Вариации изотопного состава долеритов хребта Шака и базальтов ТСБ в координатах изотопных отношений: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb — ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (a); ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb — ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (б); ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb — ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (в). *1* — базальты Тройного Сочленения Буве, *2* — долерит с острова Буве (Кигz et al., 1998), *3* — долериты острова Буве (неопубликованные данные, Беляцкий), *4* — долериты хребта Шака, с коррекцией на радиогенную компоненту и возраст 180 млн лет (табл. 2).

которого достигает 15 мас.%. На этом же графике показано распределение литофильных элементов в образце долерита (G9614/22), драгированного со склона хребта Шписс, расположенного на самом западном окончании ЮЗИХ вблизи ТСБ (Беляцкий и др., 2010), существенно отличающегося по составу от всех базальтов ТСБ. В то же время его геохимические характеристики близки к таковым для базальтов хребта Шака. Необходимо отметить, что среди толеитов в секторе ЮЗИХ от 12° до 26° в.д. установлены разности, которые отличаются спектрами распределения элементов с устойчивой отрицательной аномалией Nb и Ba, и положительной аномалией Pb, которые типичны для островодужных базальтов (Le Roex et al., 1983). Присутствие толеитов такого состава, на наш взгляд, является типичным для всей западной провинции ЮЗИХ и драгированные образцы андезитобазальтов хребта Шака близки по составу и геохимическим особенностям к данным находкам.

Как уже упоминалось, активизация плюма Кару-Мод 182 млн лет назад привела к расколу Гондваны и отделению Африки от Антарктиды и затронула области современного расположения горячих точек Буве и Шона (Дубинин и др., 1999). Сложная последующая эволюция южной части Атлантического океана привела 20 млн лет назад к образованию современного положения ТСБ, а 2 млн лет назад к формированию острова Буве. При этом развитие рифтового магматизма происходило при раздвижении более ранней океанической коры. Все это сказывалось, прежде всего, на геохимических особенностях магматизма, с примесью обогащенного компонента, характеризующегося радиогенными составами Pb и Sr, HIMU-типа, которые существенно отличались от установленных геохимических параметров магматизма хребта Шака.

В то же время сходный с базальтоидами хребта Шака характер распределения литофильных элементов отмечен для низкотитанистых базальтов магматической провинции Феррар (Kyle, 1980; Kyle et al., 1981; Elliot, Fleming, 2021; Hergt et al., 1989; Mortimer et al., 1995), сформированной ~ 183 млн лет назад практически синхронно с проявлением магматизма в провинции Кару (Южная Африка) и на Земле Королевы Мод (ЗКМ, Восточ-



Рис. 7. Спектры нормированного на состав примитивной мантии (McDounagh, Sun, 1995) содержания литофильных элементов (спайдер-диаграммы) для пород хребта Шака (см. электронное приложение, табл. S1), базальтов района ТСБ и магматической провинции Феррар (Антарктида) по (Сущевская и др., 1999, 2022).

ная Антарктида) под воздействием плюма Кару– Мод (рис. 7в). Однако большая часть базальтовых расплавов провинции Феррар отличается повышенными содержаниями калия по сравнению с мезозойскими базальтами Восточной Антарктики и Южной Африки.

Некоторые разновидности магм всех трех регионов (провинция Кару, ЗКМ и Феррар), связанных с плюмом Кару–Мод, также имеют отрицательные Nb и Ta аномалии (Сущевская и др., 2022). Такие же характеристики имеют и магмы древних даек, сформированные в пределах провинции Феррар 500 — 1000 млн лет назад, что указывает на древнюю литосферу Гондваны, как на возможный источник для тех и других. Как было показано ранее, магматизм провинции Феррар формировался при плавлении метасоматически измененной гондванской мантии вблизи зоны субдукции, окружавшей

южную часть Гондваны, достаточно активной во время воздействия плюма Кару—Мод. Это привело к обогащению первичных расплавов U, Th, Rb и Pb, элементами из метасоматически измененного под действием мантийного флюида мантийного источника (Сущевская и др., 2022).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возраст долеритов

В пределах погрешности определения возраст, установленный локальным U-Pb SHRIMP-IIe методом по бадделеиту для габбро-долеритов двух станций опробования хребта Шака, расстояние между которыми достигает 300 км, совпадает: 182.4±2.7 (юго-западное окончание хребта, станция 1) и 186.5±3.8 (северо-восток хребта, станция 3) млн лет (средневзвешенный возраст 183.8±2.2, СКВО 3.1). Однако средневзвешенная оценка возраста по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U по всем выполненным анализам бадделеита двух образцов (63 анализа) 182.3±2.3 млн лет рассчитывается при повышенном СКВО (1.5) и удалении 3 экстремальных анализов с индивидуальными возрастами более 200 млн лет, отражая большую долю в выборке анализов образца станции 1 с наименьшими значениями возраста. Лишь при ужесточении параметров скрининга (< 2 стандарных отклонений) по выборке из 55 анализов средневзвешенный возраст (по ²⁰⁶Pb*/²³⁸U) соответствует 183.2±2.0 млн лет при СКВО равном 1.2 (вероятность 0.1). Линия смешения радиогенной компоненты с нерадиогенной, рассчитанная для всей совокупности анализов, также отражает присутствие переменного, но значимого количества нерадиогенного свинца в изученных зернах бадделеита, и соответствует возрасту радиогенной компоненты 183.8±2.8 млн лет при повышенном СКВО 2.1, отражающим разницу в составе нерадиогенной компоненты ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb образца первой станции и третьей: 0.486 и 0.770, соответственно. Но, в координатах ²³⁸U/²⁰⁶Pb* -²⁰⁷Pb*/²⁰⁶Pb* (рис. 8а) по всем выполненным анализам можно рассчитать конкордантный возраст 184.7±2.2 млн лет при СКВО конкордантности равном 1.0 и вероятности 0.3, тогда как в координатах ²⁰⁷Pb*/²³⁵U - ²⁰⁶Pb*/²³⁸U конкордантный возраст рассчитывается только для совокупности из 60 анализов: 182.4±1.8 млн лет и СКВО конкордантности равном 0.9 (вероятность 0.34). Таким образом, если предполагать, что интрузивный магматизм базальтового состава на хребте Шака проявлялся субсинхронно, охватывая всю структуру, то наиболее вероятной оценкой возраста этого события является величина 183.8±2.2 млн лет.

В недавно опубликованной статье Румянцевой с соавторами (Румянцева и др., 2022; Rumyantseva

et al., 2022) возраст долерита образца FB-3-1-1 был определен на основании локального SHRIMP-Пе уран-свинцового датирования циркона как 180 ± 3 млн лет (СКВО = 0.9, 10 анализов). При этом особенности локального состава зерен этого циркона (содержание редкоземельных и высокозарядных элементов, изотопный состав кислорода) позволили авторам сделать однозначный вывод о магматическом мантийном происхождении и температурах кристаллизации циркона 617-754 °С из базальтоидного расплава. Однако высокоесодержаниенетолькоРЗЭ(средняясуммаРЗЭ 4860 мкг/г), но и таких «неформульных» элементов, как кальций (до 100 мкг/г), стронций (до 3.6 мкг/г), барий (до 5.1 мкг/г), ниобий (до 77 мкг/г), фосфор (до 690 мкг/г) и иттрий (до 14400 мкг/г) вызывает некоторые сомнения в справедливости такого вывода. И хотя повышенные содержания последних элементов (иттрия и фосфора) авторами связываются с наличием изоморфного замещения в изученных цирконах ксенотимового-типа, высокое содержание урана и тория (до 2800 и 12210 мкг/г, соответственно), и высокое содержание легких редкоземельных элементов свидетельствует, о более позднем образовании этого циркона из остаточного обогащенного флюида (что не противоречит «ксенотимовому»-замещению), чем о кристаллизации из магматического расплава. Более того, проведенный авторами статьи анализ уран-свинцовой системы этих цирконов не позволяет получить единый конкордантный кластер при вариации рассчитанного по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U возраста единичных цирконов от 173 до 191 млн лет (средневзвешенный возраст 180.9±3.6 млн лет при СКВО равном 4.3 по 11 анализам табл. 2 Rumyantseva et al., 2022), свидетельствуя о частичных потерях радиогенного свинца. Наиболее гомогенная выборка из 8 анализов этого циркона (удалены анализы с аномально высоким содержанием тория. и суммой тория и урана) позволяет рассчитать средневзвешенный возраст по отношению ²⁰⁶Pb*/²³⁸U 182.0±2.4 млн лет при СКВО равном 1.3 (вероятность 0.3).

Как указывалось выше, оценка возраста кристаллизации бадделеита, выделенного из этого же образца долерита, соответствует 186.5 ± 3.8 или 183.8 ± 2.2 млн лет (средневзвешенная оценка возраста по двум образцам бадделеита и предположении об их синхронном образовании в базальтовом расплаве во всем объеме структуры хребта Шака — на северном и южном окончании хребта). Разница в оценке возраста образования уран-свинцовой системы циркона и бадделеита образца долерита FB-3-1-1 в 2–4 млн лет может отражать реальное изменение во времени условий кристаллизации расплава, фракционирование его

состава, изменение температуры и увеличение доли флюидной компоненты. Такие условия могли реализоваться при кристаллизации расплава в малоглубинных сублитосферных условиях промежуточной магматической камеры или при внедрении относительно малообъемных порций расплава (дайки, силлы). Отсутствие каких-либо реакционных взаимоотношений циркона и бадделеита в изученном образце долерита (развитие поликристаллической цирконовой оболочки по бадделеиту сопровождающей увеличение активности кремнекислоты в базитовом расплаве или замещение циркона агрегатом бадделеита при увеличении щелочности и уменьшении SiO₂ расплава, см. (Allibon et al., 2011)), свидетельствует о кратковременном сосуществовании этих двух циркониевых минералов в пределах вмещающей их кристаллизующейся базальтовой матрицы. Что также указывает на условия образования при внедрении малообъемных базальтовых расплавов в приповерхностные коровые горизонты в зонах активного тектогенеза.

Геохимическия специфика магматизма

Возраст долеритов хребта Шака 186 — 182 млн лет близок времени формирования изверженной провинции, связанной с воздействием плюма Кару-Мод, в Южной Африке, на Фолклендском плато и Восточной Антарктиде. Геохимические характеристики изученных мафических пород хребта Шака близки характеристикам магматизма островных дуг, а также магмам изверженной провинции Феррар в Восточной Антарктиде (рис. 8). В то же время, магматизм хребта Шака отличаются от состава расплавов провинций Кару и ЗКМ повышенным содержанием К₂О и пониженным TiO₂. Характеризующиеся умеренно радиогенным составом свинца и стронция, изученные магматиты хребта Шака, подобно магмам провинции Феррар, отличаются от состава мантийного источника обогащенных магм провинции Кару и ЗКМ более высокими значениями отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb при сходных значениях ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Изотопные характеристики магматических пород хребта Шака отличаются и от состава магм острова Буве, которые являются типичными производными мантийного источника HIMU-типа (рис. 8).

Образование магматической провинции Феррар происходило за счет латерального распространения плюма Кару-Мод при плавлении метасоматически измененной гондванской мантии под влиянием палео-тихоокеанской зоны субдукции (рис. 9). Это влияние отразилось на химическом составе первичных расплавов провинции Фер-

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

рар — обогащением крупноионными литофильными элементами, такими как U, Th, и Rb под действием мантийного флюида. Началу спрединга в западной части Гондваны предшествовал рифтогенный раскол континентальной литосферы. отчасти инициированный воздействием плюма Кару-Мод 188-178 млн лет назад (Hastie et al., 2014). Под его влиянием в пределах западной части Фолклендских островов были сформированы плагиоклаз-клинопироксен-оливиновых лайки долеритов B-3 направления (Richards et al., 2013), имеющие значительную дисперсию составов. Однако некоторые из них имеют очевидное сходство с юрскими магматическими породами Южной Африки (Квазулу-Натал, Riley et al., 2006) и горами Терон на Земле Котса в Антарктиде (Mitchell et al., 1999), переходными по составу между магматическими породами провинций Феррар и Кару (рис. 8а). Как отмечалось ранее, мантийный источник мафических пород Фолклендских островов отличается геохимическими метками вещества континентальной литосферы (Hole et al., 2016). На рис. 8 б, в хорошо видно, что изотопный состав Sr и Pb магм Фолклендских островов близок изотопным характеристикам базальтов провинции Феррар и хребта Шака, но отличаются от состава большинства расплавов провинций Кару и ЗКМ.

Происхождение драгированного донно-каменного материала

Одной из проблем в изучении природы и истории формирования хребта Шака и других океанических вулканических поднятий в высоких и средних широтах Южного полушария остается происхождение драгированных пород, нетипичных для океанического дна (например, пород континентального генезиса). Как уже указывалось выше, коллекция донно-каменного материала, собранного во время экспедиции 2016 года в район хребта Шака, представлена различными по составу породами: как ожидаемыми вулканогенно-осадочными и магматическими породами базитового состава, так и экзотическими для океана - гранитами, гнейсами, кристаллосланцами, алевритами и другими породами континентального генезиса. Норвежские исследователи, изучавшие коллекцию в 2016–2017 годах, предположили, что весь комплекс драгированных образцов представляет собой результат ледового разноса, а магматизм хребта Шака, возможно, характеризуется только 1-3 образцами базальтоидов, обогащенных несовместимыми элементами (не более 5% всей коллекции проанализированных образцов (см. электронное приложение, табл. S1). Эти оливиновые базальты имеют щелочной состав,

что типично для базальтов океанических островов, и могут являться проявлением (следом) горячей точки Буве согласно (Brekke et al., 2016; Summary of recommendations..., 2019).

Происхождение драгированных пород океанических вулканических поднятий высоких и средних широт Южного полушария (и в частности, хребта Шака), нетипичных для океанического дна (породы континентального генезиса), является ключевой проблемой при реконструкции природы и эволюции Южного океана. Если одни исследователи полагают, что большие объемы «нетипичных» пород связаны исключительно с ледовым разносом (Needham, 1962; Jokat et al., 2017), то другие допускают их автохтонную природу и наличие континентальных фрагментов земной коры на некоторых океанических возвышенностях, таких как плато Кергелен, Агульяс, и Мадагаскарское, поднятия Конрада и Рио-Гранде (Sato et al., 2024; Allen, Tucholke, 1981; Hoyer et al., 2022; Лейченков и др., 2018). Материал ледового разноса песчаной фракции, переносимый айсбергами, широко развит в осадках Южного океана и обнаруживается во всех скважинах глубоководного бурения (Nielsen et al., 2007; McKay et al., 2022), но плотность развития относительно купных обломков, гораздо реже попадающих в лёд, систематически не изучалась, хотя их присутствие на морском дне очевидно (Needham, 1962; Cullen, 1962; Cook et al., 2017; Licht, Hemming, 2017; Bigg, 2020).

Некоторая часть обломочного материала, драгированного на хребте Шака в экспедиции 2016 г., возможно могла попасть на дно южной части Атлантического океана за счет ледового разноса



Рис. 8. Вариации состава мафических пород хребта Шака и магм, связанных с плюмом Кару-Мод: в координатах MgO — TiO₂(a); ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr — ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (б); ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb — ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (в).

(а) магмы провинций: ЗКМ (1), Кару (2), Феррар (3) по (Сущевская и др., 2023); хребта Шака (4) (табл. 1); Фолклендских островов (5) по (Hole et al., 2016).

(б, в) низкотитанистый тип магм провинции Кару (1); высокотитанистый тип магм провинции Кару (2); базальтовые магмы Земли Королевы Мод (3); базальтовые расплавы провинции Феррар (4) по (Сущевская и др., 2023); магнезиальные лампрофиры центральной части провинции Феррар (5) (Riley et al., 2003); долериты хребта Шака (6) (табл. 2); породы Фолклендских островов (7) по (Hole et al., 2016); долериты острова Буве (8) (неопубликованные данные, Беляцкий). Серыми кружками показаны модельные мантийные источники (DM, EMI, EMII) по (Armienti, Longo, 2011). Полями очерчены отдельные провинции: высоко- и низкотитанистых базальтов провинции Кару, и других, связанных с активностью плюма Кару-Мод. Изотопный состав пересчитан на соответствующий возраст внедрения. из Антарктиды (особенно это касается окатанных и полуокатанных образцов), но возникает явное несоответствие в пропорции обломков различного состава. Преимущественное развитие в Антарктиде имеют породы фельзического состава, а в драгированном материале с хребта Шака доля мафических пород (базальтов, габбро, долеритов) по сравнению с условно фельзическими породами (гнейсами, гранитами, и осадочного происхождения) составляют 30%.

Изученные нами образцы долеритов по возрасту и геохимической специфике могут быть сопоставлены с магматическими комплексами и долеритовыми дайками Южной Африки, Восточной Антарктиды (Земля Королевы Мод, Земля Котса), Фолклендских островов, долеритами Феррар в Трансантарктических горах и габброидами массива Дюфек. Поступление обломков юрских долеритов с Фолклендских островов практически можно исключить, так как долеритовые дайки имеют незначительное развитие на островах, а поролы вмешающих их палеозойских осадочных комплексов (песчаники, аргелиты, кварциты; Clark et al., 1995), в драгированном материале не обнаружены. Кроме того, ледники на Фолклендских островах могли возникать только в периоды плейстоценовых оледенений, но и тогда они имели локальное развитие, и образование айсбергов было минимальным (Clapperton, 2017).

Хорошо изученные обнажения расслоенного массива Дюфек в Антарктиде сложены пироксеновыми габброидами, богатыми магнетитом, пироксенитами, лейкогаббро, анортазитами и гранофирами (Ford, 1976), но среди драгированных образцов такие породы отсутствуют. В Трансантарктических горах юрский магматизм имеет широкое распространение. Вынос льда, дренирующего эту горную систему, происходит через шельфовый ледник Росса. А айсберги, которые могут содержать обломки долеритов, распространяются в Тихом океане подхватываются прибрежным течением и, огибая Антарктиду с востока на запад, попадают в Южную Атлантику. Таким путём обломочный материал действительно может достичь хребта Шака, однако следует учесть, что за время столь длительного перемещения значительная часть обломочного материала должна теряться. Кроме того, вместе с долеритами, как и в вышеуказанных случаях, должны захватываться и вмещающие их породы палеозойских-раннемезозойских осадочных отложений (преимущественно песчаники и алевролиты), но среди драгированного материала они отсутствуют. Косвенным подтверждением незначительного влияния ледового разноса в Южной Атлантике могут служить драгировки, выполненные ранее в районе ТСБ и хребта Шписс, среди

Рис. 9. Реконструкция Гондваны на 180 млн лет назад. 1 — проявление основного магматизма с возрастом около 180 млн лет, обусловленного мантийным плюмом Кару-Мод, 2 — область проявления плюма Кару(Африка)-Мод (ЗКМ, Антарктида) в литосфере центральной Гондваны по (White, McKenzie, 1989), 3 — провинция Феррар, юрский магматизм Трансантартических гор, связанный с плюмом Кару-Мод (Сущевская и др., 2022), 4 — зона субдукции. ВА — Восточная Антарктида, ЗА – Западная Антарктида, ЗКМ — Земля Королевы Мод, ЗК — Земля Котса, $\Phi\Pi - \Phi$ олкендское плато, ТАГ — Трансантарктические горы, ФО — Фолклендские острова. Континентальный блок хребта Шака располагался между оконечностью Фолклендского плато, Восточной Антарктидой и Южной Африкой.

поднятого донно-каменного материала которых не обнаружено присутствия «нетипичных» для океанического дна пород (Сущевская и др., 1999).

Таким образом, мы полагаем, что изученные нами долериты юрского возраста, а также, вероятно, и другие мафические породы с такими же геохимическими характеристиками, являются автохтонными образованиями и связаны с воздействием плюма Кару. В этом случае магматические комплексы внедрялись в континентальную кору, фрагмент который сохранился на хребте Шака. Вполне возможно, что породы континентального генезиса (гнейсы, граниты), драгированные в основном на станциях 2 и 3, тоже имеют местное происхождение и представляют собой кристаллический фундамент континентального блока земной коры Гондваны. Известно, что фрагменты

континентальной коры сохранялись даже в пределах современной спрединговой зоны Южной Атлантики, на 50°ю.ш., и принимали участие в выплавлении андезитовых расплавов (Kamenetsky et al., 2000).

Модель тектонической эволюции хребта Шака

Геодинамическим процессом, который может объяснить существование останца континентальной структуры внутри относительно молодой океанической коры южной части Атлантического океана, является его захват при сдвиге в пределах трансформного разлома в случае переориентации трансформной границы литосферных плит или в условиях развития широкой зоны сдвиговых деформаций, где возможно волочение узких блоков земной коры. Такие механизмы впервые были предложены для трансформного разлома Романш в центральной части Атлантического океана, где на палеоценовой океанической коре были обнаружены раннемеловые известняки (Bonatti et al., 1996; Gasperini et al., 2001). Наиболее близким аналогом хребта Шака является хребет Агульяс (рис. 1), в пределах которого тоже предполагается существование фрагментов континентальной коры (Uenzelmann-Neben, Gohl, 2004). Возможно, определенную роль в изоляции континентальных

блоков внутри трансформных разломов играли и перескоки срединно-океанических хребтов. По крайне мере, один из таких перескоков оси спрединга с образованием бассейна Агульяс в южной части Атлантического океана, установлен на основании батиметрических и геофизических данных (Дубинин и др., 2023). Палеотрансформный разлом Шака с хребтом Шака в северо-западном борту хорошо прослеживается до отмершего хребта в котловине Агульяс, но и далее к востоку его продолжение предполагается по изменению в морфологии океанического дна, поля силы тяжести, а также структуры линейных магнитных аномалий (рис. 10 а,б). Далее в направлении Африки он маскируется вулканическим плато Агульяс (тоже предположительно подстилаемого континентальной корой (Parsiegla et al., 2008).

Можно предположить, что до начала распада Гондваны континентальный блок хребта Шака находился между Африкой, Фолклендским плато и Антарктидой и 180 млн лет назад он испытал растяжение с внедрением магматических комплексов (рис. 9, 10). Подобно магматизму, проявленному в Феррарской провинции и Фолклендских островах, в процесс плавления вовлекался метасоматически измененный под влиянием палеосубдукционной зоны мантийный субстрат.



Рис. 10. Положение палеотрансформного разлома, в пределах которого могли перемещаться блоки континентальной коры, формирующие хребет Шака (показан жирной черной линией). а – структурно-тектоническая схема Южной Атлантики (Miles, 2012); б — поле силы тяжести (редукция в свободном воздухе) Южной Атлантики по данным спутниковой альтиметрии (Sandwell et al., 2014).

Магматизм хребта Шака, как и основные расплавы провинции Феррар, испытали подобное влияние, однако в магматизме Фолклендских островов субдукционные характеристики расплавов менее выражены (Hole et al., 2016). В период раскрытия океана, континентальный блок хребта Шака мигрировал на запад вдоль трансформного разлома, а в миоцене закончил свое движение в современной географической позиции, сохраняя признаки континентальной коры.

Возможна и более сложная модель образования останца континентальной структуры в центральной части Южной Атлантики. Она лучше объясняет отсутствие явных признаков палеотрасформного разлома в восточном крыле котловины Агульяс от палеохребта до плато Агульяс, но требует других, пока не подтверждённых, допущений. В этой модели на начальной стадии раскрытия Южной Атлантики хребет Шака в пределах Южноамериканской плиты двигался на запад вместе с Фолклендским плато. В конце нижнего мела должен был произойти перескок центра спрединга (его положение не установлено) с обособлением континентального блока на Африканской плите, а затем ещё два: около 100 и 60 млн лет назад, т.е. в период времени, когда формировалась котловина Агульяс (Дубинин и др., 2023). Позднее 60 млн лет назад происходило перемещение континентального блока хребта Шака в западном направлении в пределах уже отчетливо проявленного в поле силы тяжести (рис. 10) трансформного разлома Шака.

Предложенная эволюция хребта Шака не исключает возможности миграции горячей точки Буве вдоль трансформного разлома и проявления молодого плюмового магматизма в его пределах, как предполагается норвежскими специалистами (Summary of recommendations..., 2019). Из множества изученных нами драгированных мафических пород хребта Шака коллекции 2016 года только 3 образца оливиновых базальтов, обогащенных несовместимыми микроэлементами и имеющими щелочной уклон, связываются с действием горячей точки Буве (Summary of recommendations..., 2019), и из них только один образец имеет свежий скол, который может свидетельствовать о непосредственном отрыве от коренных пород океанического дна, а два других имеют полуокатанную форму и их происхождение неясно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные образцы мафических пород, драгированные в пределах хребта Шака, свидетельствуют о преимущественном развитии в этом районе магматизма базальт-андезитовой серии. Возраст долеритов, представленных в драгах, как

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

с западного, так и с восточного окончания хребта, соответствует 183.8±2.2 млн лет. Магматизм такого возраста известен в Южной Атлантике на Фолклендских островах (Hole et al., 2016), а также на территории Южной Америки в Патагонии (массив Десеадо, комплекс Чок Айк, Pankhurst et al., 2000; Navarrete et al., 2024; Bastias et al., 2021). Начальные этапы магматической активности плюма Кару–Мод на территории Южной Африки и Восточной Антарктиды, которая привела к расколу Гондваны и последующему отделению Африки от Антарктиды, также имеют близкий возраст 182±0.8 млн лет (Лейченков и др., 2003).

По химическому составу изученные магматические породы всех трех станций пробоотбора близки между собой и обладают специфическими характеристиками нормированного распределения литофильных элементов: отрицательной Nb—Ta аномалией и положительными Ba и Pb, и существенно отличаются от типичных составов базальтов океанических островов (OIB), включая и толеитовые базальты района TCБ. По характеру обогащения литофильными элементами наиболее близкими к изученным базальтам хребта Шака являются базальты провинции Феррар и Фолклендских островов.

Умеренно радиогенный состав свинца (и стронция) базальтов хребта Шака отличается от состава мантийного источника обогащенных магм провинции Кару и ЗКМ более высокими значениями изотопных отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb при сопоставимых величинах отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Указанные изотопные характеристики существенно отличаются и от характеристик мантийного источника HIMU-типа, присущих плюмовым магмам океанических островов. Sr-Nd-Pb изотопный состав магматитов хребта Шака может отражать геохимические характеристики флюидного компонента субдукционного происхождения, ответственного за обогащение мантийных расплавов. Присутствие материала такого состава установлено в мантийном источнике расплавов провинции Феррар и Фолклендских островов, возраст формирования которых близок магматизму хребта Шака.

Полагая, что изученные образцы магматических пород имеют местное происхождение, а не являются материалом ледового разноса, и отражают состав слагающих хребет вулканогенно-плутонических пород, мы связываем происхождение хребта Шака с предшествующей расколу восточной Гондваны геологической эволюцией, в условиях субдукционной зоны, но более древней, чем известные субдукционные зоны западной части Атлантики. Таким образом, хребет Шака может рассматриваться как неспрединговый блок-останец, оказавшийся пространственно сближенным с поднятием Буве, благодаря сложной истории раскрытия Южного океана под воздействием плюма Кару–Мод.

Авторы признательны д-р Харальду Брекке из Норвежского нефтяного директората (NPD) за представленные геохимические данные, которые использованы в настоящем исследовании. Авторы выражают большую благодарность научному редактору Андрею Владиславовичу Гирнису, а также Евгению Павловичу Дубинину и анонимному рецензенту за доброжелательные рецензии и ценные конструктивные замечания, которые помогли существенно доработать материал статьи.

Работа выполнена при поддержке темы Государственного задания ГЕОХИ РАН.

Работы по анализу локального состава и U-Pb датированию бадделеита осуществлялись в рамках государственного задания "Опытно-методические работы 2021—2023 гг., включающие лабораторно-аналитические исследования, связанные с региональным геологическим изучением недр территории Российской Федерации и ее континентального шельфа", выполняемого Центром изотопных исследований ФГБУ "Институт Карпинского".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Лепехина Е.Н., Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М. (2010) Изотопно-геохимические особенности состава толеитов хребта Шписс (Южная Атлантика). XIX Симпозиум по геохимии изотопов. Москва: ГЕОХИ РАН, 29–32.

Дубинин Е.П., Сущевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного соединения Буве. *Российский журнал наук о Земле* **1** (5), 423–443.

Дубинин Е.П., Рыжова Д.А., Чупахина А.И., Грохольский А.Л., Булычев А.А. (2023) Строение литосферы и условия формирования подводных поднятий приантарктической части Южной Атлантики на основе плотностного и физического моделирования. *Геотектоника* **4**, 32–55. doi:10.31857/S0016853X23040057

Дубинин Е.П., Кохан А.В., Сущевская Н.М. (2024) Тектоническое строение и эволюция литосферы приантарктической части Южной Атлантики. *Океанология* **64** (1), 94–111. doi: 10.31857/S0030157424010072

Лейченков Г.Л., Сущевская Н.М., Беляцкий Б.В. (2003) Геодинамика атлантического и индийского секторов Южного океана. *ДАН* **391** (2), 228–231.

Лейченков Г.Л, Дубинин Е.П., Грохольский А.Л., Агранов Г.Д. (2018) Формирование и развитие микроконтинентов плато Кергелен, Южная часть индийского океана. *Гео-тектоника*. **5**. 3–21.

Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сущевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. (2017) Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливиновых вкрапленников. *Геология и геофизика* **58** (11), 1633–1648. doi: 10.15372/GiG20171102.

Родионов Н.В., Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Пресняков С.Л., Сергеев С.А. (2009) Уран-свинцовый возраст бадделеита (ионный микрозонд SHRIMP-II) и его использование для датирования карбонатитовых массивов. ДАН **428** (2), 244–248.

Румянцева Н.А., Ванштейн Б.Г., Скублов С.Г. (2021) Петрохимическая характеристика толеитов хребта Шака (Южная Атлантика). Записки Горного Института **248**, 223–231. doi: 10.31897/PMI.2021.2.6

Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ванштейн Б.Г., Ли С.-Х., Ли Ч.-Л. (2022) Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоэлементный состав. Записки РМО ССІ (1), 44–73. doi: 10.31857/S0869605522010099

Румянцева Н.А., Березин А.В., Ванштейн Б.Г., Скублов С.Г (2023) Состав клинопироксена как индикатор условий кристаллизации габброидов из хребта Шака (Южная Атлантика). *Новые данные о минералах* **57** (1), 14–23. doi: 10.25993/FM.2023.57.2023.002

Сущевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беляцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. (1999) Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о Земле.* **1** (3), 221–250.

Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., Дубинин Е.П., Беляцкий Б.В. (2016) Региональные и локальные аномалии магматизма и особенности тектоники рифтовых зон между Антарктической и Южно-Американской плитами. *Геохимия* (6), 505–521. doi:10.7868/S0016752516050101.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Dubinin E.P., Belyatsky B.V. (2016) Regional and local magmatic anomalies and tectonics of rift zones between the Antarctic and South American plates. *Geochem. Int.* **54**(6), 494–508. doi:10.1134/S0016702916050104

Сущевская Н.М., Лейченков Г.Л., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2022) Эволюция плюма Кару-Мод и его влияние на формирование мезозойских магматических провинций в Антарктиде. *Геохимия*, **67** (6), 503–525. doi: 10.31857/S0016752522060097.

Sushchevskaya N.M., Leitchenkov G.L., Belyatsky B.V., Zhilkina A.V. (2022) Evolution of the Karoo-Maud plume and formation of Mesozoic igneous provinces in Antarctica. *Geochem. Int.***60** (6), 509–529. doi: 10.1134/S001670292206009X

Allen R.B., Tucholke B.E. (1981) Petrography and implications of continental rocks from the Agulhas Plateau, southwest Indian Ocean. *Geology* **9** (10), 463–468. doi: 10.1130/0091–7613(1981)9<463:PAIOCR>2.0.CO;2

Allibon J., Ovtcharova M., Bussy F., Cosca M., Schaltegger U., Bussien D., Lewin E. (2011) Lifetime of an ocean island volcano feeder zone: constraints from U-Pb dating on coexisting zircon and baddeleyite, and ⁴⁰Ar/³⁹Ar age determinations, Fuerteventura, Canary Islands. *Canadian J. Earth Sci.* **48**, 567–592. doi: 10.1139/E10–032

Armienti P., Longo P. (2011) Three-dimensional representation of geochemical data from a multidimensional compositional space. *Intern. J. Geosci.* **2**(3), 231–239. doi: 10.4236/ijg.2011.23025

Bastias J., Spikings R., Riley T., Ulianov A., Grunow A., Chiaradia M., Hervé F. (2021) Data on the arc magmatism developed in the Antarctic Peninsula and Patagonia during the Late Triassic-Jurassic: A compilation of new and previous geochronology, geochemistry and isotopic tracing results. Data in Brief. 36, 107042. doi: 10.1016/j.dib.2021.107042

Bigg G.R. (2020) The impact of icebergs of sub-Antarctic origin on Southern Ocean ice-rafted debris distributions. Quaternary Science Reviews. 232, 106204. doi: 10.1016/j. quascirev.2020.106204

Bonatti E., Ligi M., Borsetti A.M., Gasperini L., Negri A., Sartori R. (1996) Lower Cretaceous deposits trapped near the equatorial Mid-Atlantic Ridge. Nature. 380 (6574), 518-520. doi:10.1038/380518a0

Brekke H., Sandsta N.R., Minakov A., Tkacheva D., Vakueva O., Pedersen R.B., Sushchevskaya N., Faleide J.I., Zarubin S., Alekseyev A., Nikitina D., Sand M., Leitchenkov G., Cherkashov G. (2016) Visiting the Shaka Ridge – a part of the Bouvet hotspot trail. Abstract to 35 IGC Paper N 3560.

Cannat M., Rommevaux-Jestin C., Fujimoto H. (2003) Melt supply variations to a magma-poor ultra-slow spreading ridge (Southwest Indian Ridge 61° to 69°E). Geochem. Geophys. Geosyst. 4 (8), 9104. doi: 10.1029/2002GC000480

Cannat M., Sauter D., Bezos A., Meyzen C., Humler E., LeRigoleur M. (2008) Spreading rate, spreading obliquity, and melt supply at the ultraslow spreading Southwest Indian Ridge. Geochem. Geophys. Geosyst 9(4), Q04002. doi: 10.1029/2007GC001676

Clark R., Edwards E., Luxton S., Shipp T., Wilson P. (1995) Geology in the Falkland Islands. Geology Today 11 (6), 217-223. doi:10.1111/j.1365-2451.1995.tb00115.x

Clapperton C.M. (2017) Evidence of circue glaciation in the Falkland Islands. Journal of Glaciology 10(58), 121-125. doi:10.3189/S0022143000013058

Cook C.P., Hemming S.R., van der Flierdt T., Pierce Davis E.L., Williams T., Galindo A.L., Jimenez-Espejo F.J., Escutia C. (2017) Glacial erosion of East Antarctica in the Pliocene: a comparative study of multiple marine sediment provenance tracers. Chem. Geol. 466, 199-218. doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.011

Compston W., Williams I.S., Meyer C. (1984) U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. J. Geophys. Res. 89, B525-B534. doi: 10.1029/JB089iS02p0B525

Cullen D.J. (1962) The significance of a glacial erratic from the Chatham Rise, east of New Zealand. New Zealand Journal of Geology and Geophysics 5(2), 309-313. doi:10.1080/00288306.1962.10423119

Dalziel I.W.D., Lawver L.A., Murphy J.B. (2000) Plumes, orogenesis, and supercontinental fragmentation. Earth Planet. Sci. Lett. 178, 1-11. doi:10.1016/S0012-821X(00)00061-3

Elliot D.H., Fleming T.H. (2000) Weddell triple junction: the principal focus of Ferrar and Karoo magmatism during initial breakup of Gondwana. Geology 28, 539-542. doi: 10.1130/0091-7613(2000)28<539:WTJTPF>2.0.CO;2

Elliot D.H., Fleming T.H. (2021) Ferrar large igneous province: petrology. Geological Society, London, Memoirs 55, 93-119. doi: 10.1144/M55-2018-39

Ford A.B. (1976) Stratigraphy of the layered gabbroic Dufek intrusion, Antarctica. Geological Survey Bulletin 1405-D, 1-36. doi:10.3133/b1405D

Gasperini L., Bernoulli D., Bonatti E., Borsetti A.M., Ligi M., Negri A., Sartori R., von Salis K. (2001) Lower Cretaceous to Eocene sedimentary transverse ridge at the Romanche Fracture Zone and the opening of the equatorial Atlantic. Marine Geology 176, 101-119. doi:10.1016/S0025-3227(01)00146-3

Georgen J.E., Lin J., Dick H.J.B. (2001) Evidence from gravity anomalies for interactions of the Marion and Bouvet hotspots with the Southwest Indian Ridge: effects of transform offsets. Earth Planet. Sci. Lett. 187, 283-300. doi: 10.1016/S0012-821X(01)00293-X

Groshev N.Yu., Pripachkin P.V., Karykowski B.T., Malygina A.V., Rodionov N.V., Belyatsky B.V. (2018) Genesis of a magnetite layer in the Gabbro-10 intrusion, Monchegorsk Complex, Kola Region: U-Pb SHRIMP-II dating of metadiorites. Geology of Ore Deposits 60, (6), 486-496. doi: 10.1134/S1075701518060028

Hastie W.W., Watkeys M.K., Aubourg C. (2014) Magma flow in dyke swarms of the Karoo LIP: implications for the mantle plume hypothesis. Gondwana Research 25, 736-755. doi: 10.1016/j.gr.2013.08.010

Heaman L.M. (2009) The application of U–Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: an evaluation of three mineral standards. Chem. Geol. 261, 43-52. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.10.021

Hergt J.M., Chappell B.W., Faure G., Mensing T.M. (1989) The geochemistry of Jurassic dolerites from Portal Peak, Antarctica. Contrib. Mineral. Petrol. 102, 298-305. doi: 10.1007/BF00373722

Hinthorne J.R., Andersen C.A., Conrad R.L., Lovering J.F. (1979) Single-grain ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and U/Pb age determinations with a 10 mkm spatial resolution using the ion microprobe mass analyzer (IMMA). Chem. Geol. 25, 271-303. doi: 10.1016/0009-2541(79)90061-5

Hofmann A.W. (2007) Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace element. Treatise on Geochemistry 2, 1-44. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/02123-X

Hole M.J., Ellam R.M., Macdonald D.I.M., Kelley S.P. (2016) Gondwana break-up related magmatism in the Falkland Islands. Journal of the Geological Society, London 173, 108–126. doi: 10.1144/jgs2015-027

Hoyer P.A., Haase K.M., Regelous M., O'Connor J.M., Homrighausen S., Geissler W.H., Jokat W. (2022) Mantle plume and rift-related volcanism during the evolution of the Rio Grande Rise. Communications Earth & Environment 3, 1-18. doi: 10.1038/s43247-022-00349-1

Jokat W., Hagen C. (2017) Crustal structure of the Agulhas Ridge (South Atlantic Ocean): Formation above a hotspot? Tectonophysics 716, 21–32. doi: 10.1016/j.tecto.2016.08.011

Kamenetsky V.S., Maas R., Sushchevskaya N.M., Norman M.D., Cartwright I., Peyve A.A. (2001) Remnants of Gondwanan continental lithosphere in oceanic upper mantle: Evidence from the South Atlantic Ridge. Geology 29 (3), 243-246. doi: 10.1130/0091-7613(2001)029<0243:ROGCLI>2.0.CO;2

Kurz M.D., Le Roex A.P., Dick H. (1998) Isotope geochemistry of oceanic mantle near the Bouvet triple junction. Geochim. Cosmochim. Acta 62 (5), 841-852. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00383-9

Kyle P.R. (1980) Development of heterogeneities in the subcontinental mantle: evidence from the Ferrar Group, Antarctica. Contrib. Mineral. Petrol. 73, 89-104. doi: 10.1007/BF00376262

1171

ГЕОХИМИЯ № 12 2024 том 69

Kyle P.R., Elliot D.H., Sutter J.F. (1981) Jurassic Ferrar Supergroup tholeiites from the Transantarctic Mountains, Antarctica, and their relation to the initial fragmentation of Gondwana. *Gondwana Five: Proceedings of the Fifth Gondwana Symposium.* Cresswall M.M., Vella P. (eds). A.A.Balkema, Rotterdam, 283–287.

LeRoex A.P., Dick H.J.B., Erlank A.J., Reid A.M., Frey F.A., Hart S.R. (1983) Geochemistry, mineralogy and petrogenesis of lavas erupted along the Southwest Indian Ridge between the Bouvet Triple Junction and 11°E.J. *Petrol.* **24**, 267–318. doi: 10.1093/petrology/24.3.267

Licht K.J., Hemming S.R. (2017) Analysis of Antarctic glacigenic sediment provenance through geochemical and petrologic applications. *Quaternary Science Reviews* **164**, 1–24. doi: 10.1016/j.quascirev.2017.03.009

Lin J., Georgen J.E., Dick H. (2003) Ridge-hotspot interactions at ultra-slow spreading conditions: Bouvet/Marion hotspots and the SW Indian Ridge. Abstrats. InterRidge Symposium and workshop. Ridge-hotspot interaction: Recent Progress and Prospects for Enhanced International Collaboration. Brest. France. 30.

Ludwig K.R. (2000) SQUID 1.00, a user's manual. *BGC Special Publication* **No.2**, 2455 Ridge Road, Berkeley, CA 94709, USA.

Ludwig K.R. (2003) User's manual for Isoplot/Ex 3.0, A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *BGC Special Publication* **No.1a**, 2455 Ridge Road, Berkeley CA 94709, USA.

McDonough W., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol* **120** (3–4), 223–253. doi: 10.1016/0009–2541(94)00140–4

McKay R., Albot O., Dunbar G.B., Lee J.I., Lee M.K., Yoo K.-C., Kim S., Turton N., Kulhanek D., Patterson M., Levy R. (2022) A comparison of methods for identifying and quantifying ice rafted debris on the Antarctic margin. *Paleoceanography and Paleoclimatology* **37**, e2021PA004404. doi:10.1029/2021PA004404

Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M., Luttinen A.V., Mikhal'skii E.M. (2004) Variations in the composition of clinopyroxene from the basalts of various geodynamic settings of the Antarctic region. *Petrology* **12** (2), 206–224.

Miles P. (2012) Structural map of the Atlantic Ocean. CGMW. Paris, 1 sheet.

Mitchell C., Ellam R.M., Cox K.G. (1999) Mesozoic dolerite dykes of the Falkland Islands: petrology, petrogenesis and implications for geochemical provinciality in Gondwanaland low-Ti basaltic rocks. *Journal of the Geological Society, London* **156**, 901–916. doi: 10.1144/gsjgs.156.5.0901

Needham H.D. (1962). Ice-rafted rocks from the Atlantic Ocean off the coast of the Cape of Good Hope. *Deep-Sea Research* 9, 475–486. doi: 10.1016/0011–7471(62)90098–0

Nielsen S.H.H., Hodell D.A., Kamenov G., Guilderson T., Perfit M.R. (2007) Origin and significance of ice-rafted detritus in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8 (12), Q12005. doi: 10.1029/2007GC001618 Pankhurst R.J., Riley T.R., Fanning C.M., Kelley S.P. (2000) Episodic silicic volcanism in Patagonia and Antarctic Peninsula: chronology of magmatism associated with the break-up of Gondwana. *J. Petrol.* **41**(5), 605–625. doi: 10.1093/petrology/41.5.605

Parsiegla N., Gohl K., Uenzelmann-Neben G. (2008) The Agulhas Plateau: structure and evolution of a Large Igneous Province. *Geophys. J. Int.* **174**, 336–350. doi: 10.1111/j.1365–246X.2008.03808.x

Richards P.C., Stone P., Kimbell G.S., Mcintosh W.C., Phillips E.R. (2013) Mesozoic magmatism in the Falkland Islands (South Atlantic) and their offshore sedimentary basins. *Journal of Petroleum Geology* **36**(1), 61–74. doi: 10.1111/jpg.12542

Riley T.R., Leat Ph.T., Storey B.C., Parkinson I.J., Millar I.L. (2003) Ultramafic lamprophyres of the Ferrar large igneous province: evidence for a HIMU mantle component. *Lithos* **66**, 63–76. doi: 10.1016/S0024–4937(02)00213-X

Riley T.R., Curtis M.L., Leat P.T., Watkeys M.K., Duncan R.A., Millar I.L., Owens W.H. (2006) Overlap of Karoo and Ferrar magma types in KwaZulu–Natal, South Africa. *J. Petrol.* **47**, 541–556. doi: 10.1093/petrology/egi085

Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V., Kapitonov I.N., Sergeev S.A. (2012) Comparative in-situ U-Th-Pbgeochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Research* **21** (4), 728–744. doi: 10.1016/j.gr.2011.10.005

Rumyantseva N.A., Skublov S.G., Vanshtein B.G., Li X.H., Li Q. (2022) Zircon from gabbroids of the Shaka Ridge (South Atlantic): U–Pb age, oxygen isotope ratios, and trace element composition. *Geology of Ore Deposits* **64**(8), 622–645. doi: 10.1134/S1075701522080104

Sandwell D.T., Müller R.D., Smith W.H.F., Garcia E., Francis R. (2014) New global marine gravity model from CryoSat-2 and Jason-1 reveals buried tectonic structure. *Science* **346** (6205), 65–67. doi: 10.1126/science.1258213

Sato H., Machida S., Meyzen C.M., Ishizuka O., Senda R., Bizimis M., et al. (2024) The Conrad Rise revisited: Eocene to Miocene volcanism and its implications for magma sources and tectonic development. *J. Geophys. Res.***129**, e2023JB027380. doi: 10.1029/2023JB027380

Summary of recommendations of the commission on the limits of the continental shelf in regard to the submission made by Norway in respect of Bouvet and Dronning Maud Land on 4 may 2009. UN Convention on the Law of the Sea, 2016–2019, 1–43. https://2019_02_08_com_sumrec_nor.pdf (последнее обращение 30.06.2024)

Uenzelmann-Neben G., Gohl K. (2004) The Agulhas Ridge, South Atlantic: the peculiar structure of a fracture zone. *Marine Geophys Res.* **25**, 305–319. doi 10.1007/s11001–005-1338–8

White R.S., McKenzie D. (1989) Magmatism at rift zones the generation of volcanic continental margins and flood basalts. *J. Geophys. Res.* **94**, 7685–7730. doi: 10.1029/JB094iB06p07685

SHAKA RIDGE (SOUTH ATLANTIC) – A REMNANT OF CONTINENTAL CRUST?

N.M. Sushchevskaya^{*a*}, *, G.L. Leitchenkov^{*b*, *c*}, **, B.V. Belyatsky^{*d*}, ***, D. A. Agapitova^{*b*}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI), Russian Academy of Sciences, Kosigina, 19, Moscow, 119991 Russia

^bGramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean, Angliyskiy av., 1, St. Petersburg, 190121 Russia

^cSt-Petersburg State University, University Emb., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia ^dKarpinsky All-Russia Research Geological Institute (VSEGEI), Sredniy pr., 74, St. Petersburg, 199106 Russia

> *e-mail: nadyas@geokhi.ru **e-mail: german_l@mail.ru ***e-mail: bbelyatsky@mail.ru

Received June 08, 2024 Revised August 01, 2024 Accepted August 09, 2024

As a result of a study of igneous rocks of the basalt — andesite series, dredged on the Shaka Ridge in the South Atlantic, it was found that they differ from the basalts of mid-ocean ridges and ocean islands, and have an age of 183–186 Ma, corresponding to the time of manifestation of the Karoo-Mod mantle plume in central Gondwana. The input of ice-rafted debris into the study area due to ice transportion is considered unlikely. Geochemical and isotopic features of the studied igneous rocks show their similarity with the Jurassic mafic complexes of the Ferrar province in Antarctica and the Falkland Islands, formed during the intrusion of the Karoo Maud plume and paleo-Pacific subduction. Based on the all data obtained, it was concluded that the Shaka Ridge is a continental block that was moved during the opening of the South Atlantic in the Early Cretaceous-Early Miocene from the continental margin of Africa along an extended transform fault into the present Bouvet triple junction area.

Keywords: South Atlantic, mid-ocean ridge, transform faults, Shaka Ridge, mantle plume, hot spot, continental crust, geochemistry, geochronology

УДК 550.4.02:553.98

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА С₁-С₅ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ДОМАНИКОВЫЙ СЛАНЕЦ

© 2024 г. Д. А. Бушнев^{*a*, *}, Н. С. Бурдельная^{*a*}, А. А. Ильченко^{*a*}, Я. Д. Сенникова^{*a*}, Д. В. Кузьмин^{*a*}

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 11.06.2024 г. После доработки 29.06.2024 г. Принята к публикации 05.08.2024 г.

Выполнено 12 автоклавных экспериментов с доманиковым сланцем Ухтинского района (р. Чуть) при температурах 250–375 °С и времени 24 часа (6 опытов), 72 часа (5 опытов) и 48 часов (1 опыт). Для каждого опыта исследован состав углеводородных газов C_1-C_5 и получены количественные данные об их выходах. На основе этих данных установлены распределения генерационного потенциала индивидуальных газообразных углеводородов по энергиям активации в условиях гидротермального эксперимента. Характер распределений энергий активации образования индивидуальных алканов C_2-C_5 практически одинаков, их основной узкий максимум соответствует E_a 55 ккал/моль при константе Аррениуса равной 1×10^{14} с⁻¹. Распределение энергий активации образования метана отличается отнесением значительной части генерационного потенциала в область значений энергии активации 60–70 ккал/моль и неопределенностью характера распределения в этой области.

Ключевые слова: многокомпонентные кинетические спектры, углеводородные газы, доманиковый сланец, кероген, гидротермальный эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524120044, EDN: IDMIRX

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические исследования органического вещества являются важнейшим этапом изучения нефтегазоносности территорий при выполнении бассейнового моделирования (Espitalié et al., 1993), в том числе и на малоизученных территориях (Галушкин, Котик, 2023). Для получения данных о распределении углеводородного потенциала по шкале энергий активации могут применяться различные методы (Burnham, 2017). Так, однокомпонентные кинетические спектры (для всей суммы углеводородов) получают по данным пиролиза пород при различных скоростях нагрева (Кашапов и др., 2019; Бурштейн и др., 2024). Изучение кинетики образования индивидуальных углеводородов или их избранных сумм (C_{1-5} , C_{6+} , например) выполняется с использованием методов пиролитической

газовой хроматографии (Астахов, 2016; Leushina et al., 2021). Известны работы с исследованием кинетики газообразования по результатам серии изотермических гидротермальных экспериментов (Seewald et al., 1998).

Автоклавный эксперимент более удачно имитирует условия природной среды по сравнению с сухим пиролизом в приборе типа Rock-Eval. В пользу гидротермального опыта говорят присутствие воды, неизбежное в естественном катагенезе и бо́льшая продолжительность эксперимента при более низкой температуре. Целью работы является изучение газообразования доманиковым сланцем в автоклаве в присутствии воды и получения данных о распределении генерационного потенциала индивидуальных углеводородов состава $C_1 - C_5$ по энергиям активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный эксперимент был проведен в автоклаве объемом 740 мл. В автоклав загружалась экстрагированная порода кусочками (примерно 2×1×0.5 см) и доливалась дистиллированная вода. Данные о температурах эксперимента и временах опыта представлены в таблице. Внутренняя температура автоклава регулировалась электронным терморегулятором и контролировалась образцовым термометром.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры давление внутри определялось при помощи соответствующего манометра, после чего анализ газа выполнялся методом газовой хроматографии относительно ГСО-ПГС 1 класса. Расчет выхода углеводородных газов проводился с учетом данных об остаточном давлении в автоклаве и объеме автоклава не занятного жидкостью.

Анализ газообразных углеводородов методом газовой хроматографии выполнялся на хроматографе Кристалл-2000М с насадочной колонкой размерами 3 м × 3 мм. Сорбент — Рогарак-R. Температура термостата колонок программировалась от 40 °C (выдержка 2 мин) до 145 °C со скоростью 15 °C/мин, затем до 175 со скоростью 10 °C/мин (выдержка 3 мин). Ввод пробы из автоклава и ГСО-ПГС осуществлялся при помощи 6-ходового крана-дозатора с петлей фиксированного объема. Пиролитические исследования по методу Rock-Eval выполнены в ТПУ, г. Томск с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo и МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва с использованием прибора HAWK.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве породы, представляющей доманиковые отложения и содержащей незрелое органическое вещество, нами использован битуминозный глинисто-кремнисто-карбонатный сланец из естественного обнажения по р. Чуть, неоднократно становившийся объектом наших исследований (Бушнев и др., 2023а).

Постановка гидротермального эксперимента с нефтегазоматеринскими породами преследует цель имитации природного катагенеза, процесса сопровождающегося образованием нефтяных и газообразных углеводородов, гетеросоединений. Поэтому, первым этапом таких работ является оценка уровня термической зрелости, достигнутой при моделировании природного процесса. Отметим, что в случае доманикового сланца использование замеров отражательной способности витринита ограничено ввиду его отсутствия в породе. Однако для оценки зрелости можно использовать как расчетные, так и экспериментальные величины (табл. 1).

Температура*, °С	Время, ч	EASY%Ro	EASY%RoDL	T _{max} , °C
До прогрева (исходная порода)	0	_	_	413
250	24	0.43	0.39	412
250	72	0.48	0.43	408
275	24	0.52	0.46	418
275	72	0.59	0.50	415
300	24	0.64	0.54	424
300	72	0.71	0.59	424
325	24	0.76	0.63	431
325	72	0.85	0.72	433
350	24	0.92	0.81	441
350	48	1.02	0.92	448
350	72	1.08	1.00	450
375	24	1.18	1.16	482

Таблица 1. Показатели термической зрелости органического вещества доманикового сланца, достигнутые в гидротермальном эксперименте

* Температура гидротермального воздействия на породу.
Значения EASY% Ro и EASY% RoDL рассчитаны исходя из температуры и продолжительности опыта (Sweeney, Burnham, 1990; Burnham, 2017b), значения T_{max} по пиролизу Rock-Eval определены экспериментально. Расчетные величины EASY%Ro и EASY%RoDL весьма близки при максимальной температуре опыта (табл.). а в промежуточных значениях EASY%RoDL дает более низкую оценку. Набор значений полученных показателей (табл.) говорит, что в ходе опытов доманиковый сланец достиг начала градации катагенеза МК, по шкале Н. Б. Вассоевича, а главная фаза нефтеобразования завершена. Рис. 1 иллюстрирует сходимость результатов экспериментального моделирования термического созревания доманикового сланца в автоклаве и природного катагенеза доманикового органического вещества.

Кинетические исследования процесса образования углеводородов производились с учетом следующих уравнений кинетики для реакций первого порядка (1, 2):

Скорость реакции в момент времени:

$$-dC / dt = k \cdot C. \tag{1}$$

При условии, что начальная концентрация реагента составляет C_0 при t = 0 концентрация реагента в момент времени t определяется следующим уравнением:

$$C(t) = C_0 \cdot exp(-kt).$$
(2)

Величина константы скорости химической реакции (k), согласно уравнению Аррениуса, зависит от температуры (T), энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (частотного фактора или константы Аррениуса (A)) (3).

$$k = A \exp(-E_a / RT). \tag{3}$$

Количество образовавшегося углеводородного газа (V) при температуре и времени одного опыта рассчитываться как сумма псевдокомпонентов (то есть условных, не имеющих химической расшифровки компонентов), образующих данный углеводородный газ и обладающих отличающимися заданными значениями энергиями активации (4):

$$V(T,t) = \sum_{i=1}^{n} a_i C_0 \left(1 - exp\left(-A \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT} \right) t \right) \right), \quad (4)$$

где C_0 — максимально возможный выход углеводородного газа (совпадает с концентрацией структуры — предшественника), *i* — номер псевдокомпо-



Рис. 1. Эволюция органического вещества доманиковых отложений в природных условиях (1) по данным из (Бушнев и др., 2023а) и в результате автоклавных опытов (2). НІ — водородный индекс, $T_{\rm max}$ — температура максимальной генерации углеводородов по результатам пиролиза Rock-Eval. Линии отвечают изменению соответствующих типов (I — III) керогена.

нента, a_i — доля псевдокомпонента, а Ea_i — его энергия активации. Константа Аррениуса принималась одинаковой для всех псевдокомпонентов.

Задача получения распределения начального потенциала образования углеводородов сводится к поиску значений а,, отвечающих значениям энергии активации Еа_i. Необходимые для расчетов данные о максимально возможном выходе углеводородных газов (С₀) при термическом разложении керогена принимались нами как сумма выхода данного УВ при гидротермальном воздействии 375 °C/24 час и сухого (800 °C, 10 с) пиролиза остаточного керогена из этого опыта (Бушнев и др., 2023b, 2023c). Нереализованный потенциал по данным сухого пиролиза остаточного керогена приводился к массе органического углерода исходной породы. Этот подход позволяет учесть в расче-

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024



Рис. 2. Распределение энергий активации образования углеводородных газов в гидротермальном эксперименте. Где а-е: а – метан, б – этан, в – пропан+пропилен, г – *н*-бутан, д – *н*-пентан, е – сумма предельных и непредельных газов состава C₁-C₅ без пентенов.

те часть нереализованного в гидротермальном эксперименте углеводородного потенциала. Таким образом, для расчета использовались данные по 12 экспериментальным точкам из автоклавных экспериментов и одна дополнительная, данные которой брались из результатов сухого пиролиза (800 °C, 10 с) остаточного керогена, полученного при 375 °C за 24 часа. Расчеты производились с фиксированным значением частотного фактора $A = 1 \times 10^{14} c^{-1}$. Численное решение задачи о минимизации суммы квадратов разницы между экспериментальными и расчетными значениями выхода газов выполнялось в программе Excel с использованием надстройки Solver.

вания газов состава $C_1 - C_5$ и их суммы приведены на рис. 2a,e. Рисунки 3a е иллюстрируют схолимость экс-

Рисунки За,е иллюстрируют сходимость экспериментальных данных и расчетных значений выходов газов.

Полученные гистограммы потенциала образо-

Распределение потенциалов генерации по величинам энергий активации образования для газов C_2-C_5 практически одинаково. Оно характеризуется узким максимумом при 55 ккал/моль. Часть первоначального потенциала образования метана имеет такое же значение энергии активации (55÷56 ккал/моль), а часть генерационного потенБУШНЕВ и др.



Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета выходов углеводородных газов при гидротермальном воздействии в соответствии с распределением энергий активации на рис. 2. Где а-е: а – метан, б – этан, в – пропан+пропилен, г – н бутан, д – н пентан, е – сумма предельных и непредельных газов состава C₁-C₅ без пентенов. *1* – экспериментальные данные, *2* – результаты расчета.

циала метана относительно равномерно распределена по области 60–70 ккал/моль. Причина такого явления следующая. Для газов состава C_2-C_5 их выходы, фиксируемые при максимальной температуре опыта близки к максимально возможным, то есть интервал температур гидротермального опыта приводит к практически полному исчерпанию структур — предшественников (Бушнев и др., 2023а). В случае же метана гидротермальная обработка при 375 °C/24 часа способствует реализации менее чем половины генерационного потенциала. То есть при нашем гидротермальном эксперименте кинетика образования метана в области высоких температур не охарактеризована, а значит и распределение потенциала образования метана выше по энергии активации основного максимума носит условный характер.

Единое значение максимума распределения начального потенциала для исследованных нами углеводородов по шкале энергий активации является следствием их образования при акватермолизе доманикового сланца вследствие разрушения одних и тех же структур. Судя по данным ИК-спектроскопии керогена, после автоклавного эксперимента наблюдается параллелизм между поглощением в характеристичных для алкильных фрагментов областях и образованием газов C₂–C₅ при сухом пиролизе (Бушнев и др., 2023b). Было показано, что для всех углеводородных газов состава $C_{2}-C_{5}$ наблюдается четкая корреляция между интегральной оптической плотностью керогена в области 2750-3000 см⁻¹ и выходом исследуемых газов при сухом пиролизе при 800°С, а для метана такая связь отсутствует (Бушнев и др., 2023b). Установлено, что гидротермальное воздействие при температуре 375°C/24 часа приводит к расходованию от 72 до 86% алифатических фрагментов керогена (Бушнев и др., 2023с). Проведение гидротермального эксперимента в закрытом на протяжении опыта автоклаве предполагает, что газы, образующиеся в ходе эксперимента, могут получаться как из керогена горючего сланца, так и из продуктов его трансформации в битумоид и его компоненты, которые также образуются в ходе опыта. То есть проведение гидротермального опыта с анализом суммарного выхода углеводородного газа не позволяет дифференцировать является ли этот газ продуктом первичного крекинга, либо вторичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые, на основе совокупности данных о выходах углеводородных газов при гидротермальном воздействии на доманиковый сланец определены распределения начального потенциала образования индивидуальных углеводородов состава С₁-С₅ по шкале значений энергии активации. Основной максимум распределения потенциала образования исследуемых углеводородов представлен узким пиком при 55 ккал/моль при значении частотного фактора 1×10¹⁴ с⁻¹. Характер распределения потенциала образования углеводородов С₂-С₅ подтверждает образование данных соединений за счет термического преобразования алкильных структур керогена в едином процессе. Образование метана также имеет основной максимум распределения при значениях энергии активации при 55-56 ккал/моль, но на долю этого максимума приходится меньшая часть его генерационного потенциала (43%) по сравнению с индивидуальными С₂-С₅ (75-83%). До половины генерационного потенциала метана равномерно распределено в области 60-70 ккал/моль и не может быть детально охарактеризовано более детально по результатам проведенных экспериментов.

Авторы выражают глубокую признательность научному редактору В.Б. Полякову и рецензентам за ценные советы и рекомендации к статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23—27-00139, «Изучение образования газообразных углеводородов керогеном доманика при моделировании его термического преобразования в гидротермальном эксперименте и сухом пиролизе».

ГЕОХИМИЯ том 69 № 12 2024

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Астахов С.М. (2016) Кинетические аспекты реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений. *Нефтегазовая геология. Теория и практика* **11**(1). http://www.ngtp.ru/rub/1/5_2016.pdf

Бурштейн Л.М., Дешин А.А., Парфенова Т.М., Ярославцева Е.С., Козырев А.Н., Сафронов П.И. (2024) Кинетические характеристики керогенов куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия Сибирской платформы. *Геология и геофизика* **65**(1), 133–150.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Большакова М.А. (2023а) Геохимия углеводородов — биомаркеров и изотопов углерода органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна. *Геохимия* **68**(2), 139–148.

Bushnev D.A., Burdelnaya N.S., Bolshakova M.A. (2023a) Geochemistry of Hydrocarbons-Biomarkers and Carbon Isotopes of Organic Matter in the Domanik Deposits of the Timan–Pechora Basin. *Geochem. Int.* **61**(2), 127–136.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Ильченко А.А., Сенникова Я.Д. (2023b) Состав углеводородных газов сухого пиролиза керогена доманикового сланца после гидротермального эксперимента. *Нефтехимия* **63**(5), 671–678.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Ильченко А.А., Сенникова Я.Д. (2023с) Образование углеводородных газов доманиковым сланцем при пиролизе в автоклаве в присутствии воды. *Вестник геонаук* **10**(346), 37–41.

Галушкин Ю.И., Котик И.С. (2023) Оценка реализации углеводородного потенциала нефтегазоматеринских пород юго-западного борта Коротаихинской впадины, Тимано-Печорский бассейн. *Геохимия* **68**(4), 395–408.

Galushkin Yu.I., Kotik I.S. (2023) Assessment of hydrocarbon potentialconversion in source rocks in the southwestern flank of the Korotaikha depression, Timan-Pechora basin. *Geochem. Int.* **61**(4), 374–386.

Кашапов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Гринько А.А. Трушков П.В., Фадеева С.В. (2019) Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород. *Нефтегазовая геология. Теория и практика* **14**(1). https://www.ngtp.ru/upload/iblock/667/6_2019.pdf

Burnham A.K. (2017) Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis. Amsterdam: Springer, 330 p.

Burnham A. K., (2017b). Advances needed for kinetic models of vitrinite reflectance. Technical Report, December 2017, Stanford University.

Espitalié J., Marquis F., Drouet S. (1993) Critical Study of Kinetic Modelling Parameters. In *Basin Modelling: Advances and Applications*. Spec. Publ. **3** (Eds. Dore A.G., Hermanrud C., Steward D.J., Sylta Ø.). Amsterdam: Elsevier, Norw. Petrol. Soc., 233–242.

Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. (2021) The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study. *J. Pet. Sci. Eng.* **204**, 108751.

Seewald J.S., Benitez-Nelson B.C., Whelan J.K. (1998) Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**(9), 1599–1617.

Sweeney J.J., Burnham A.K. (1990) Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on Chemical kinetics. *AAPG Bulletin* **74**(10), 1559–1570.

KINETICS OF INDIVIDUAL $C_1 - C_5$ HYDROCARBONS FORMATION OF DOMANIK SHALE IN HYDROTHERMAL EXPERIMENTS

D. A. Bushnev^a,*, N. S. Burdelnaya^a, A. A. Ilchenko^a, Ya. D. Sennicova^a, D. V. Kuzmin^a

^aInstitute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Pervomayskaya St., 54, Syktyvkar, 167982 Russia *e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

> Received June 11, 2024 Revised June 29, 2024 Accepted August 05, 2024

Twelve hydrothermal experiments were conducted with Domanik oil shale from the Ukhta region (Chut River) at temperatures of 250–375 °C and periods of 24 hours (6 experiments), 72 hours (5 experiments), and 48 hours (1 experiment). The composition of hydrocarbon gases C_1-C_5 was studied for each experiment and quantitative data on their yields were obtained. Based on these data, the kinetic spectra of individual gases C_1-C_5 were established under hydrothermal experiment conditions. The character of the kinetic spectra of individual alkanes C_2-C_5 is virtually identical; their main narrow maximum corresponds to Ea 55 kcal/mol with an Arrhenius factor of 1×10^{14} s⁻¹. The distribution of the methane generation potential by activation energies is distinguished by the fact that a significant part of its generation potential falls within the region of activation energies of 60–70 kcal/mol and by the uncertainty of the distribution character in this region.

Keywords: multicomponent kinetic spectra, hydrocarbon gases, Domanik shale, kerogen, hydrothermal experiment