

Том 70, Номер 3

ISSN 0016-7525

Март 2025



ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 3, 2025

Реконструкция характеристик исходного расплава многофазной клинопироксенит-габбронорит-диоритовой интрузии Кааламо (Северное Приладожье, Южная Карелия) <i>Р. Л. Анисимов, Ш. К. Балтыбаев, А. А. Арискин, М. Е. Петракова, Е. С. Богомолов</i>	189
Термодинамический анализ окисления сплава Ni_xFe_{1-x} <i>В. Н. Девятова, А. Г. Симакин, А. Н. Некрасов</i>	214
Изотопно-фракционные характеристики органического вещества осадков моря Лаптевых (область сиповых полей) <i>В. С. Севастьянов, В. Ю. Федулова, О. В. Кузнецова, Н. В. Душенко, В. С. Федулов, А. Е. Бажанова</i>	227
Кинетика образования углеводородов в осадочном чехле субдуцирующей плиты <i>Д. А. Бушнев</i>	238
Физико-химические механизмы образования концентрически-полосчатых агатов в базальтах: гипотезы и эксперименты <i>В. А. Алексеев, Д. В. Корост, Н. В. Степанов, А. В. Мохов, И. Н. Громяк</i>	247

Хроника

Идеи академика А.П. Виноградова о развитии экологической геохимии в 70-е годы прошлого столетия <i>Л. Д. Виноградова</i>	264
--	-----

CONTENTS

Volume 70, No. 3, 2025

Reconstructed Characteristics of the Initial Melt of the Kaalamo Multiphase Clinopyroxenite-Gabbro-norite-Diorite Intrusion, Northern Ladoga Area, South Karelia <i>R. L. Anisimov, Sh. K. Baltybaev, A. A. Ariskin, M. E. Petrakova, E. S. Bogomolov</i>	189
Thermodynamic Analysis of Ni_xFe_{1-x} Alloy Oxidation <i>V. N. Devyatova, A. G. Simakin, A. N. Nekrasov</i>	214
Carbon Isotope Tupe-Curves of Organic Matter in Sediments of the Laptev Sea (Seep Area) <i>V. S. Sevastyanov, V. Yu. Fedulova, O. V. Kuznetsova, N. V. Dushenko, V. S. Fedulov, A. E. Bazhanova</i>	227
Kinetics of Hydrocarbon Formation in the Sedimentary Cover of a Subducting Plate <i>D. A. Bushnev</i>	238
Physico-Chemical Mechanisms of Formation of Concentrically Banded Agates in Basalts: Hypotheses and Experiments <i>V. A. Alekseyev, D. V. Korost, N. V. Stepanov, A. V. Mokhov, I. N. Gromyak</i>	247

Chronicle

The Ideas of Academician A.P. Vinogradov on the Development of Ecological Geochemistry in the 70s of the Last Century <i>L. D. Vinogradov</i>	264
---	-----

УДК 552.11

РЕКОНСТРУКЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНОГО РАСПЛАВА МНОГОФАЗНОЙ КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ГАББРОНОРИТ- ДИОРИТОВОЙ ИНТРУЗИИ КААЛАМО (СЕВЕРНОЕ ПРИЛАДОЖЬЕ, ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ)

© 2025 г. Р. Л. Анисимов^{a, *}, Ш. К. Балтыбаев^{a, b}, А. А. Арискин^c,
М. Е. Петракова^a, Е. С. Богомолов^{a, d}

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

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

^cГеологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1А, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

^dВсероссийский научно-исследовательский геологический институт
им. А.П. Карпинского, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: romjulleoanis@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2024 г.

После доработки 12.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Палеопротерозойский раннеорогенный массив Кааламо расположен в юго-восточной части Раахе-Ладожской зоны – зоны стыка архейского Карельского кратона и протерозойского Свекофеннского орогена. Массив трехфазный, 1-я фаза представлена перидотитами, оливиновыми клинопироксенитами, габбро; 2-я фаза – габброноритами; 3-я фаза – диоритами, тоналитами и плагиогранитами. Для метаперидотитов, метапироксенитов и габброидов Кааламского комплекса представлены новые данные по петрохимии, геохимии и составам породообразующих минералов. Эти данные использованы в программе SOMAGMAT–3.75 для термодинамических расчетов траекторий равновесной кристаллизации представительных пород и средних составов первой и второй фаз внедрения. Результаты расчетов обработаны по методу геохимической термометрии, что позволило получить оценку температуры (~1220 °С) и вероятного состава исходного высокомагнезильного расплава (~9.5 мас. % MgO, оливин с 84 мол. % форстерита). Сравнение этого примитивного расплава с модельными составами дифференциатов и петрогеохимическими характеристиками подтверждает образование пород первой и второй фаз внедрения из единого источника, что согласуется со схожим распределением РЗЭ в этих породах, а также результатами изучения Sm–Nd изотопной системы, которые указывают на общий мантийный источник пород. При этом установлено, что расчетные порядки кристаллизации минералов хорошо согласуются с распространенностью перидотитов и оливиновых пироксенитов, указывая на равновесие примитивного расплава с клинопироксеном и ортопироксеном, находящихся в перитектических отношениях с оливином. Наиболее дифференцированные породы первой фазы внедрения характеризуются появлением котектического плагиоклаза, содержащего около 80 мол. % анортита. Породы второй фазы внедрения представляют более дифференцированный материал, отвечающий габброноритовой ассоциации кумулюсных фаз без оливина, но с появлением титаномагнетита на поздних стадиях кристаллизации. Сравнение модельных и реальных составов минералов указывает на систематическое смещение наблюдаемых составов оливина и пироксенов в железистую область, что является следствием взаимодействия ранних минералов кумулуса с остаточным интеркумуляционным расплавом. Изученные породы по возрасту и петрохимическим особенностям сходны с интрузиями никеленосного пояса Финляндии, что открывает перспективы для корреляций магматических событий в межрегиональном масштабе.

Ключевые слова: исходный расплав, геохимическая термометрия, протокумуляус, габброиды, Северное Приладожье, SOMAGMAT, моделирование

DOI: 10.31857/S0016752525030011, **EDN:** FXXIUG

ВВЕДЕНИЕ

Раннепротерозойский интрузивный магматизм в Северном Приладожье детально рассматривался в работах многих исследователей (Судовиков и др., 1970; Саранчина, 1972; Лобач-Жученко и др., 1974; Мигматизация..., 1985; Котов, Саморукова, 1990; Светов и др., 1990; Богачев и др., 1999а и другие). К концу прошлого века были получены основные сведения о распространенности магматических пород в регионе, охарактеризованы химические и петрографические особенности отдельных массивов и произведена их типизация с выделением магматических комплексов. Наибольшее признание среди исследователей получила схема последовательности магматических событий, которая начинается с внедрения наиболее ранних протерозойских габбро-, габброноритовых интрузий и эндербитов в составе Кааламского, Велимякского и Куркиевского магматических комплексов (Богачев и др., 1999б; Балтыбаев и др., 2000; 2004; Глебовицкий и др., 2001), позднее сменяющимися габбро-диорит-тоналитовыми интрузиями – Лауватсарско-Импиниемским комплексом (Балтыбаев и др., 2004) и автохтонными и параавтохтонными гранитами (Седова и др., 2004). Эти интрузивные породы сформировались при свекофенском орогенезе, который широко проявлен в рассматриваемом регионе в виде формирования структурно-вещественных комплексов Свекофенского подвижного пояса. Позднеорогенные интрузии в регионе, согласно данным исследователей (Балтыбаев и др., 2000; 2004; Глебовицкий и др., 2001; Ладожская протерозойская..., 2020 и ссылки в ней), представлены диорит-гранитовыми интрузиями (Тервуский, Мурсульский, Лавиярвинский комплексы), а завершают активную стадию раннепротерозойского плутонизма в регионе посторогенные калиевые ультрамафит-мафиты, монцонит-граниты и калиевые граниты (Иваников и др., 1996).

В нашей работе мы обращаемся к породам раннеорогенного Кааламского магматического комплекса, расположенного в юго-восточной части Раахе-Ладожской зоны, в зоне стыка Свекофенского подвижного пояса с породами окраинной области Карельского кратона (рис. 1). В этом районе находятся крупные массивы габброидов, которые прорывают архейские гранито-гнейсы фундамента с возрастом 2.7–2.6 млрд лет и палеопротерозойские вулканогенно-осадочные комплексы, возраст которых 2.0–1.9 млрд лет (Шульдинер и др., 2000).

Магматизм ультраосновного и основного состава на юго-востоке Фенноскандинавского щита на рубеже около 1.9 млрд лет назад связан с регионально проявленной эндогенной активностью, обусловившей формирование в этой части щита магматическо-корового уровня зарождения, определившей большинство особенностей магматизма

региона. Габброиды Кааламского комплекса по возрасту и по некоторым петрохимическим особенностям сходны с Ni-интрузиями пояса Коталаhti и Ваммала в Финляндии. Поэтому изучение эволюционных особенностей этих габброидов, открывает широкие перспективы для корреляций магматических событий в межрегиональном масштабе.

Раннепротерозойские породы Кааламского комплекса образовались в несколько фаз внедрения. По разным представлениям, фаз внедрения было от одной до трех, хотя преобладает на сегодняшний день точка зрения, что таких фаз три (Саранчина, 1949; Макарова, 1967; Богачев и др., 1999а, Ладожская протерозойская..., 2020 и др.). В рамках данного исследования, ключевой вопрос, на котором акцентируем свое внимание – образовались ли породы 1-й и 2-й фаз внедрения из одного или разных источников и каким мог быть состав исходного расплава? Эти вопросы мы рассматриваем на основе изучения наиболее крупной интрузии Северного Приладожья, представляющей Кааламский комплекс – многофазного Кааламского массива габброидов. Интерес именно к двум ранним фазам внедрения вызван тем, что с ними связан основной рудный потенциал габброидов (платиноиды), как в рассматриваемом Кааламском массиве, так и других массивах, входящих в этот магматический комплекс (Ивашенко и др., 1998; 2016; Ладожская протерозойская..., 2020). Знания об источниках и составе исходного (родоначального) расплава, их эволюции являются необходимым условием для проведения работ, нацеленных на поиски и прогнозирование запасов стратегически важного сырья.

Природа 3-й фазы детально не рассматривается в настоящей работе, в том числе потому, что программное обеспечение COMAGMAT, в котором производилось моделирование, не предназначено для работы с кварцсодержащими породами. Однако, несмотря на то, что всеми исследователями интрузии признается общее происхождение пород 3-й фазы с породами более ранних фаз, приходится признать дискуссионность этого вопроса. Поскольку диориты и тоналиты 3-й фазы занимают существенный объем интрузива (около 50 % на уровне современного эрозионного среза), сложно представить, что подобные объемы кислой магмы образовались в ходе фракционирования габброидного расплава. Однако имеющиеся на сегодняшний день геохимические данные (которые будут представлены ниже) пока не позволяют доказать независимость источника пород 3-й фазы. Поэтому по традиции породы массива будут описаны в рамках модели трехфазного строения.

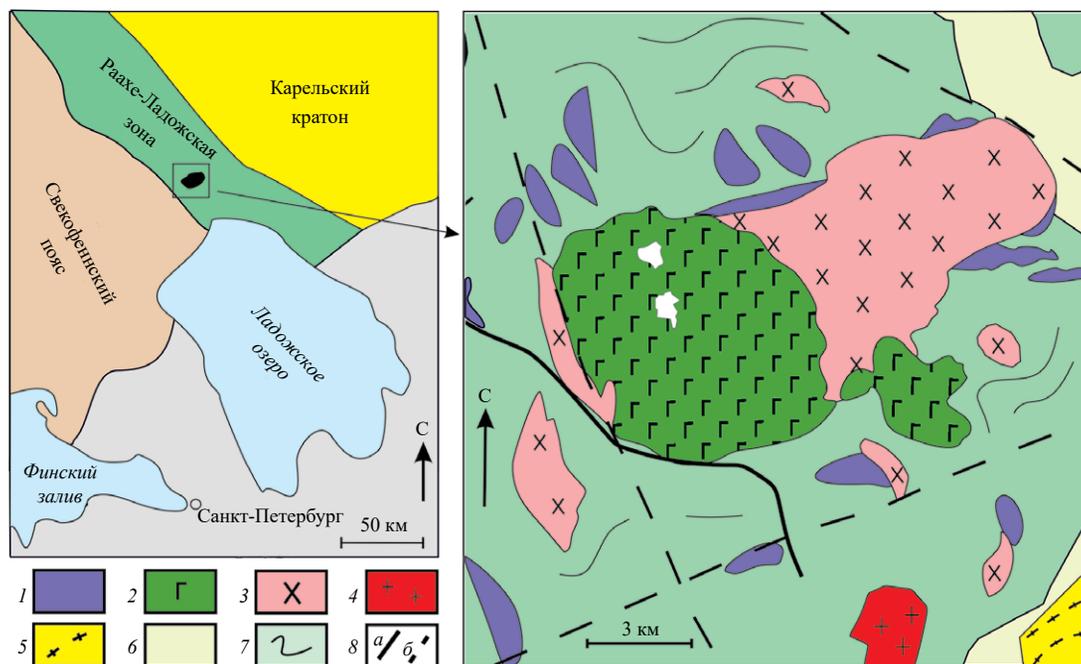


Рис. 1. Схема строения массива Кааламо по (Лавров, Кулешевич, 2016) с изменениями.

1 – 1-я фаза внедрения (верлиты, оливиновые клинопироксениты, плагиопироксениты и меланократовые габбро); 2 – 2-я фаза (габбронориты, габбро, меланодиориты); 3 – 3-я фаза (диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, тоналиты, плагиограниты); 4 – протерозойские граниты; 5 – архейские гранито-гнейсы Кирьявалахтинского купола; 6 – метавулканыты сортавальской серии; 7 – гнейсы и сланцы ладожской серии; 8 – разрывные нарушения: *a* – достоверные, *b* – предполагаемые. На врезке (слева): схема основных тектонических блоков региона, на которой указано положение массива Кааламо.

РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ МАССИВА КААЛАМО

Массив Кааламо является самой крупной интрузией в составе Кааламского комплекса, расположенного в Раахе-Ладожской зоне на стыке Свекофеннского подвижного пояса и Карельского кратона (рис. 1). Кроме интрузии Кааламо в одноименный комплекс входит ряд более мелких габброидных тел: Араминлампи, Ихаланваара, Сури-Суо, Кеккоселька, Винаоя, Кархонланмяки и некоторые другие (Ивашенко и др., 2016; Ладожская протерозойская ..., 2020). Габброиды прорывают архейские гранитоиды и раннепротерозойские вулканогенно-осадочные толщи в составе зонально-метаморфизованного комплекса, в который входят метавулканыты и метаосадки сортавальской серии и метатурбидиты ладожской серии.

Главнейшая особенность тектонического строения региона определяется наличием здесь крупной Мейерской надвиговой зоны (Baltubaev, Vïvdich, 2021), которая позволяет рассматривать породы региона в составе двух доменов: Северного и Южного, имеющих принципиальные отличия в строении и эндогенном развитии. Северный домен содержит гнейсово-купольные структуры, в которых внутренние части (их “ядра”) сложены архейскими гранито-гнейсами, в то время как вокруг них развиты раннепротерозойские

супракрустальные толщи: сортавальская и перекрывающая ладожская серия (Шульдинер и др., 2000). Все магматические породы и супракрустальные толщи в Северном домене метаморфизованы в условиях от зеленосланцевой до низкотемпературной амфиболитовой фации (Саранчина, 1949; Великославинский, 1972; Нагайцев, 1974). Южный домен не содержит породы архейского возраста, что является его главнейшей отличительной чертой от Северного. Кроме того, в отличие от Северного домена, породы Южного домена характеризуются более высоким уровнем мигматизации, гранитизации и метаморфизма вплоть до гранулитовой фации.

Раннепротерозойские габброидные интрузии на изученной площади Северного Приладожья в Южной Карелии относятся к двум интрузивным комплексам: клинопироксенит-габбронорит-диоритовому Кааламскому и клинопироксенит-габбро-монциодоритовому Велимякскому (Богачев и др., 1999а). Породы преимущественно габброидного состава формировались в раннеорогенную стадию магматической активности в регионе около 1.9 млрд лет назад. Близкие по составу ультраосновные никеленосные интрузии известны в провинции Коталаhti Раахе-Ладожской зоны Финляндии, а также в поясе Ваммала, возраст которых оценивается также около 1.9 млрд лет (Ивашенко

и др., 1998; Иващенко, Голубев, 2011; Лавров, Кулешевич, 2016).

Массив Кааламо впервые был закартирован финскими геологами в начале 20 века (Nackman, 1929). В ходе дальнейших исследований уточнялись и изменялись представления об особенностях его геологического строения, образования и формационно-возрастной принадлежности (Антоновская, 1946; Саранчина, 1949; Потрубович, Анищенко, 1956; Макарова, 1967, 1971; Интрузивные базит-ультрабазитовые..., 1976; Светов и др., 1990; Иващенко и др., 1998; Богачев и др., 1999а).

Массив Кааламо (рис. 1) представляет собой клинопироксенит-габбронорит-диоритовое многофазное тело (Саранчина, 1949), хотя некоторые исследователи считают, что плутоническое тело сформировалось при одноактном внедрении магмы (Интрузивные базит-ультрабазитовые..., 1976). Но большинство исследователей выделяет три интрузивные фазы гомодромной последовательности (Саранчина, 1949; Макарова, 1967; Богачев и др., 1999а, Ладожская протерозойская..., 2020): 1-я фаза – верлиты, оливиновые клинопироксениты, плагиопироксениты и меланократовые габбро; 2-я фаза – габбронориты, габбро, меланодiorиты; 3-я фаза – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, тоналиты, плагиограниты. С породами 1-й и 2-й фаз внедрения связано медно-никелевое оруденение, а также платиноиды (Иващенко и др., 1998, 2016).

В плане массив Кааламо имеет форму овала северо-восточного простирания (12.5 × 6.5 км), подошва интрузива располагается на глубинах от 2.5 км в восточной его части и до 5 км в западной (Богачев и др., 1999а). Интрузия прорывает метатурбидиты и сланцы ладожской серии, амфиболиты и мрамора сортавальской серии раннего протерозоя (Шульдинер и др., 2000). Возраст мраморов сортавальской серии оценен методами Sr- и C-хемотратиграфии около 2 млрд лет (Горохов и др., 2021; Кузнецов и др., 2021). Контакты массива с боковыми породами секущие, иногда субогласные. В интрузии встречаются многочисленные ксенолиты вмещающих пород – слюдястые гнейсы и сланцы, амфиболовые сланцы, мраморизованные карбонатные породы (Саранчина, 1949). Кроме этого, в массиве распространены дайки мелкозернистых габброноритов небольшой мощности (до 1 м), расщепляющие все его породы (Богачев и др., 1999а).

Возраст пород Кааламского комплекса определен по кварцевым диоритам 3-й фазы массива Кааламо U–Pb методом по циркону как 1888 ± 5 млн лет (Богачев и др., 1999а, 1999б).

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ пород выполнен в лаборатории Института Карпинского (г. Санкт-Петербург) на рентгеновском спектрометре ARL 9800 (Швейцария). Пробы в виде таблеток получают путем смешивания с флюсом (50 % метабората лития и 50 % тетрабората лития) в отношении 1 : 9; смесь плавят в золото-платиновых тиглях. Определяемые концентрации оксидов от 0.01–0.05 мас. % в зависимости от измеряемого компонента.

Содержание редкоземельных элементов в породах определялось методом масс-спектрометрии в лаборатории Института Карпинского (г. Санкт-Петербург) на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-DRC-e (Perkin Elmer). Определяемые концентрации элементов от 0.005 до 0.01 ppm в зависимости от измеряемого компонента.

Исследования состава породообразующих минералов проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA, оснащенном энергодисперсионным спектрометром JEOL JED-2200 в ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург). Использовался набор стандартных образцов из простых соединений и чистых металлов и применялись следующие условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА. Поправки на матричные эффекты рассчитывались методом ZAF из программного обеспечения прибора.

Фотографии шлифов сделаны управляемыми цифровыми фотокамерами (10–40X), установленными на оптических микроскопах “Полам”, “Olympus” и связанными с персональным компьютером.

Изотопный Sm и Nd анализ породы производился в Институте Карпинского с применением метода изотопного разбавления для определения концентраций самария и неодима. Для этого в предварительно растертые навески проб добавлялись взвешенные количества растворов смешанных индикаторов ^{149}Sm – ^{150}Nd . Затем подготовленные таким образом пробы разлагались в смеси азотной и плавиковой кислот. Выделение самария и неодима для изотопного анализа производилось с применением катионообменной хроматографии. Измерение Sm и Nd производилось на девятиколлекторном масс-спектрометре TRITON в статическом режиме. Коррекция на изотопное фракционирование неодима производилась при помощи нормализации измеренных значений по отношению $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Нормализованные отношения приводились к значению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ в международном изотопном стандарте JNdi-1. Погрешность определения содержания Sm и Nd составила 0.5 %. Уровень холостого опыта составил 10 пг для Sm и 20 пг для Nd, что соответствует

уровню сверхчистой лаборатории в Центре изотопных исследований Института Карпинского. Более подробное описание методики приведено в работе (Богомолов и др., 2002). Вычисление параметра ϵ_{Nd} осуществлялось в программе ISOPLOT (Ludwig, 1999, 2003). Определение параметра ϵ_{Nd} производилось с точностью ± 0.5 .

Оценка температуры и состава исходных (родительских) магм была проведена на основе расчетов при помощи программы COMAGMAT v.3.75 (Ariskin, Varmina, 2004; Ariskin et al., 2023) — используя подходы, известные как метод геохимической термометрии (Френкель и др., 1987). Эмпирическую основу этой программы составляет система уравнений равновесия (геотермометров), описывающих распределение 10 главных (минералообразующих) и 20 примесных элементов между минералами и расплавом для оливина, авгита, пижонита (*Орх*), плагиоклаза, ильменита и магнетита (Арискин, Бармина, 2000). Данная программа позволяет моделировать равновесную и фракционную кристаллизацию в магматических системах основного и среднего состава в широком диапазоне температур и редокс-условий, при давлениях примерно до 12 кбар (Ariskin, Varmina, 2004). Применительно к массиву Кааламо расчеты при помощи программы COMAGMAT были ориентированы на построение траекторий равновесной кристаллизации для представительных пород и средних составов выделенных фаз внедрения. При этом ставилась задача оценки параметров исходного состояния расплавно-кристаллических (протокумулусных) систем, при кристаллизации которых формировались породы массива.

Всего было изучено 50 образцов, получено 570 составов породообразующих минералов. При расчетах траекторий кристаллизации и определения возможного состава исходного расплава использовано 36 составов пород по авторским и опубликованным данным.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ПОРОД

Кааламский комплекс, по данным предыдущих исследователей (Саранчина, 1949; Макарова, 1967; Богачев и др., 1999а, Ладожская протерозойская..., 2020 и др.) и на основании собственных наблюдений, сложен тремя интрузивными фазами. К 1-й фазе относятся перидотиты, клинопироксениты и габбро; ко 2-й фазе — габбронориты; к 3-й фазе — диориты, кварцевые диориты, тоналиты и плагиограниты. Все породы массива в разной степени метаморфически преобразованы. Ниже представлена петрографическая характеристика основных типов пород комплекса.

Породы 1-й фазы внедрения представлены метаперидотитами, оливиновыми

метаклинопироксенитами (иногда оливиновыми метавебстеритами), метаплагиоклинопироксенитами, метагаббро.

Метаперидотиты (обр. К079-307) (рис. 2а, 2б). Структура породы бластогипидиоморфозернистая с элементами петельчатой. Порода преимущественно сложена магматическим оливином (около 40–45 %, здесь и далее содержания минералов в об. %) и, вероятно, метаморфической роговой обманкой (около 55–60 %). Встречаются также серпентин, хлорит и магнетит.

Оливин образует, как правило, гипидиоморфные, округлые кристаллы. Они интенсивно трещиноваты, по трещинам развивается идингсит. К зернам оливина приурочены выделения магнетита.

Роговая обманка представлена ксеноморфными, реже гипидиоморфными призматическими зернами. В проходящем свете она бесцветная или слабо буроватая. По зернам роговой обманки может развиваться изумрудно-зеленый хлорит.

Оливиновые метаклинопироксениты и метавебстериты (обр. Б-22-555, Б-22-556, Б-22-557) (рис. 2в, 2г). Структура породы бластогипидиоморфозернистая. Порода преимущественно сложена магматическими минералами: оливином (до 25 %), пироксенами (орто- и клинопироксеном или только клинопироксеном) (суммарно около 40 %) и, вероятно, метаморфической роговой обманкой (около 35 %). Возможно, оливин был перекристаллизован в ходе метаморфизма (Анисимов и др., 2024). В подчиненном количестве встречаются метаморфический биотит и магнетит.

Оливин представлен ксеноморфными, реже округлыми зернами, интенсивно трещиноватыми. С краев зерен и по микротрещинам оливин замещается бурым или зеленовато-бурым идингситом в ассоциации с зернами магнетита.

Ортопироксен образует ксеноморфные зерна, бесцветные или серо-бурые в проходящем свете. Серо-бурый оттенок обусловлен тонкой сыпью рудного минерала. Интересно, что в породе, в которой встречен ортопироксен (обр. Б-22-556), оливин находится только в виде включений в ортопироксене. Это позволяет предположить, что ортопироксен образовался за счет перитектической реакции $Ol + \text{расплав} \rightarrow Орх$.

Клинопироксен представлен в целом гипидиоморфными или ксеноморфными кристаллами: границы зерен повсеместно неровные из-за реакционных взаимоотношений с роговой обманкой, однако иногда в зернах угадываются первичные призматически-зернистые очертания. Окраска клинопироксенов бесцветная или бурая за счет тонкой сыпи рудного минерала. Иногда такая сыпь подчеркивает тонкую осцилляционную зональность.

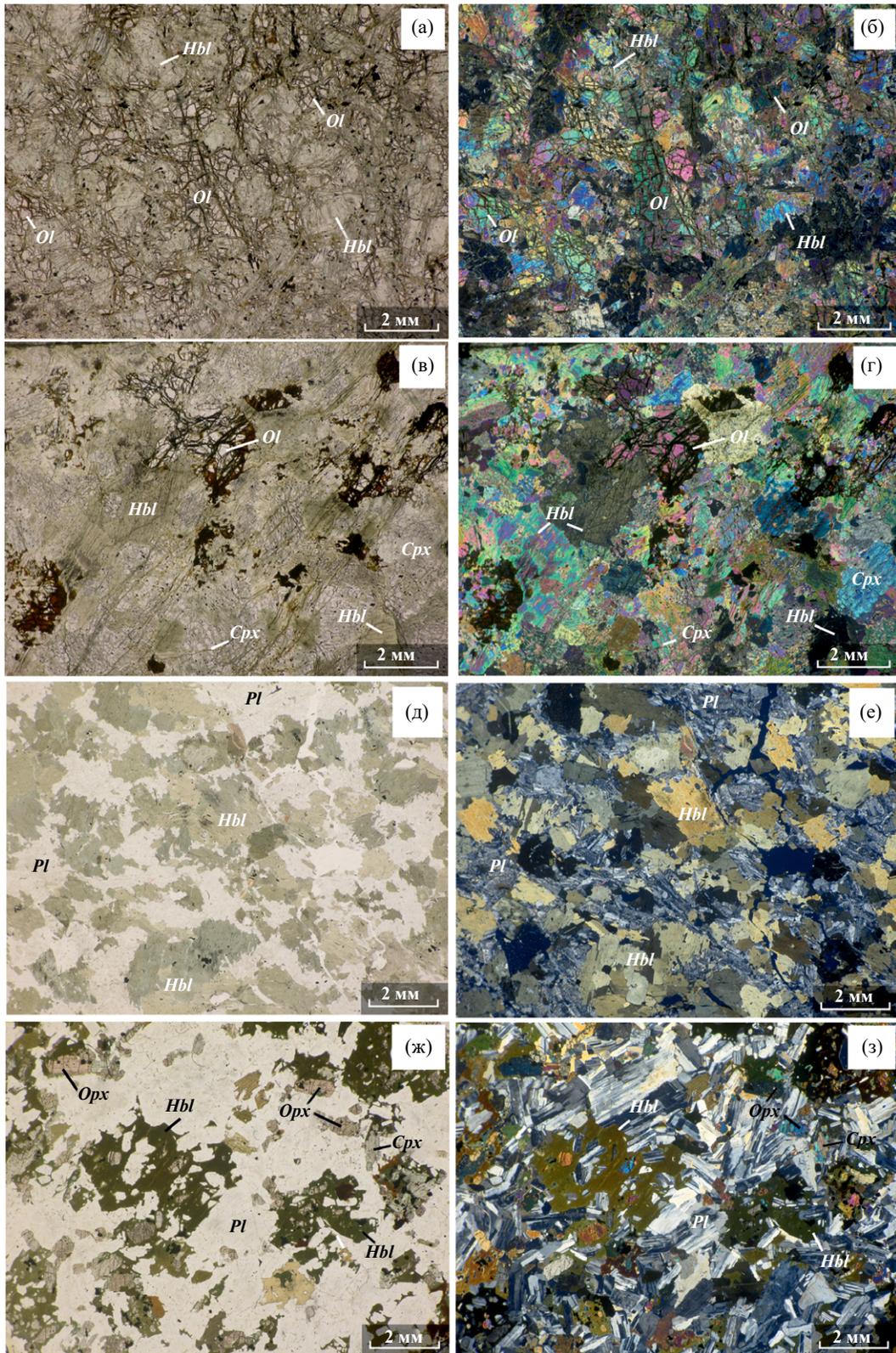


Рис. 2. Фотографии шлифов основных типов пород 1-й и 2-й фазы внедрения массива Кааламо. Изображения (а–е) – 1-я фаза внедрения, (ж, з) – 2-я фаза. (а, б) – метаперидотит (образец К-079-307); (в, г) – оливиновый метаклинопироксенит (Б-22-555); (д, е) – анортитовое метагаббро (Б-19-К324); (ж, з) – метагаббронорит (Б-19-К325). Изображения сделаны без анализатора (а, в, д, ж), с анализатором (б, г, е, з). Здесь и далее аббревиатуры минералов приведены по (Whitney, Evans, 2010).

Роговая обманка образует ксеноморфные зерна, выполняющие пространство между кристаллами оливина и пироксенов. Окраска зеленовато-бурая, центральные части часто окрашены интенсивнее краевых. Переход от центральных частей к краевым плавный, постепенный. В зернах роговой обманки часто наблюдаются тонкие ламели распада, сложенные рудным минералом.

Метагаббро (обр. Б-21-480-4, Б-21-491, Б-21-493). Структура породы порфириобластовая. Порода сложена крупными кристаллами роговой обманки (до 1–2 см) (20–40 %), пространство между которыми может быть заполнено агрегатом кристаллов более мелкозернистой роговой обманки, плагиоклаза и клинопироксена, роговой обманки и плагиоклаза или только роговой обманки. Предположительно, данные породы являются полностью перекристаллизованными, только клинопироксен имеет магматическое происхождение (Анисимов и др., 2024).

Роговая обманка образует в целом идиоморфные вкрапленники и более мелкие идиоморфные или гипидиоморфные кристаллы в основной ткани. Плеохроизм от буровато-зеленого до зеленого, достаточно слабый. По окраске роговая обманка вкрапленников и основной ткани не различается. В центральной части вкрапленников могут встречаться округлые включения, выполненные бесцветным амфиболом, а также пластинчатые зерна коричневого биотита.

Клинопироксен основной ткани представлен идиоморфными или гипидиоморфными зернами изометричной или слабо удлинённой формы. В проходящем свете бесцветен.

Плагиоклаз основной ткани образует ксеноморфные или гипидиоморфные кристаллы, выполняет пространство между зернами клинопироксена и/или роговой обманки.

Анортитовое метагаббро (обр. Б-19-К324) (рис. 2д, 2е). Структура породы бластогабброфитовая. Текстура породы директивная, обусловленная ориентировкой кристаллов плагиоклаза, иногда и амфибола. Порода сложена плагиоклазом (45–55 %), роговой обманкой (40–50 %), ильменитом (до 5 %), также в породе отмечаются незначительные количества биотита, хлорита, клиноцоизита, апатита. Плагиоклазы, по составу отвечающие битовниту – лабрадору, вероятно, имеют магматическое происхождение, а роговые обманки – метаморфическое (Анисимов и др., 2024).

Плагиоклаз образует ксеноморфные или гипидиоморфные кристаллы, как правило, удлинённой, лейстовидной формы. Наблюдается сноповидное расщепление.

Роговая обманка образует крупные, достаточно изометричные зерна с неровными границами. Цвет

серо-зеленый, желто-бурый, в некоторых зернах центральная часть окрашена светлее краевой.

Биотит образует мелкие, в целом идиоморфные пластинчатые кристаллы. Развивается по зернам роговой обманки. В некоторых кристаллах отмечаются зоны замещения, сложенные слабо-зеленоватым хлоритом.

Породы 2-й фазы внедрения представлены метагабброноритами.

Метагаббронориты (обр. Б-19-К325, Б-19-К328, Б-19-343) (рис. 2ж, 2з). Структура породы бластогабброфитовая с элементами пойкилитовой. Порода сложена плагиоклазом (50–70 %), ортопироксеном (до 20 %), клинопироксеном (0–5 %), бурой, возможно, магматической роговой обманкой (до 30 %), биотитом (до 10 %), магнетитом (до 3 %). Предположение о магматической природе данных роговых обманок сделано на основе результатов Amr-Pr термометрии (Анисимов и др., 2024). Метаморфические минералы представлены зеленой роговой обманкой, актинолитом, куммингтонитом, хлоритом, реже эпидотом, клиноцоизитом.

Ортопироксен формирует обычно удлинённые или изометричные зерна со слаженными границами. Плеохроирует от зеленоватого до розоватого. В зернах могут наблюдаться ламели распада, сложенные клинопироксеном.

Клинопироксен представлен удлинёнными зернами, схожими по морфологии с зернами ортопироксена. Окраска зеленоватая, плеохроизм слабый. Иногда отмечается двойникование и могут наблюдаться ламели распада, сложенные ортопироксеном.

Магматическая роговая обманка образует резко ксеноморфные, “кляксообразные” выделения, включающие в себя кристаллы орто-, клинопироксена, плагиоклаза в качестве пойкилитовых вкрапленников. Плеохроирует от зелено-бурого до бурого.

Биотит представлен ксеноморфными выделениями, приурочен к зернам бурой роговой обманки и выглядит как кристаллизующийся одновременно с ней. Плеохроирует от светло-коричневого до почти черного.

Плагиоклаз образует гипидиоморфные удлинённые зерна. Иногда наблюдается грубая осцилляционная зональность, обычно размытая.

Метаморфические амфиболы (зеленая роговая обманка, актинолит, куммингтонит), а также хлорит в некоторых породах (например, обр. Б-19-343) могут замещать пироксены вплоть до образования полных псевдоморфоз. В редких случаях данные минералы замещают и бурые роговые обманки.

Породы 3-й фазы внедрения представлены метадиоритами, кварцевыми метадиоритами, метатоналитами и метаплагиогранитами.

Метатоналиты. Структура пород – бластогипидиоморфнозернистая. Породы сложены плагиоклазом (55–60 %), кварцем (15–30 %), биотитом (10–15 %), роговой обманкой (3–15 %). Второстепенные и аксессуарные минералы представлены калиевым полевым шпатом, цирконом, апатитом, эпидотом.

Плагиоклаз образует гипидиоморфные, нередко удлиненные кристаллы. Границы зерен неровные, по краям наблюдается грануляция – образование более мелких изометричных зерен. В некоторых кристаллах отмечается осцилляционная зональность. По плагиоклазу могут наблюдаться вторичные изменения (эпидот, клиноцоизит, более кислый плагиоклаз).

Кварц образует ксеноморфные зерна с неровными, извилистыми границами, по краям также наблюдается грануляция.

Роговая обманка образует гипидиоморфные или ксеноморфные короткопризматические кристаллы синевато-зеленого цвета.

Биотит представлен гипидиоморфными, реже идиоморфными кристаллами светло-коричневого, бурого цвета.

ПЕТРО- И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

Для характеристики петрохимического разнообразия пород Кааламского комплекса наиболее информативным оказалось использование вариационных диаграмм зависимости содержания оксидов от MgO. Также были рассчитаны нормативные составы минералов в изученных породах (CIPW) (химические составы пород, использованные для построения, см. в табл. 1). Вариационные диаграммы для оксидов дают общее представление о масштабах аккумуляции фемических минералов и плагиоклаза, а также возможной направленности кристаллизационной эволюции исходных магм. Зависимости содержания нормативных минералов от MgO позволяют спрогнозировать смену конкретных котектических ассоциаций.

На диаграмме MgO–SiO₂ для большинства пород 1-й фазы по мере понижения MgO прослеживается тренд заметного возрастания SiO₂ примерно от 45 до 52–54 мас. % (рис. 3), при том что в диапазоне 10–13 мас. % MgO часть пород (пироксениты и габбро) демонстрируют “отскок” с вариациями около 45 мас. % SiO₂. В породах 2-й и 3-й фазы накопление SiO₂ приобретает резко выраженный характер и доходит до 65–70 мас. %. Подобные вариации составов, очевидно, отражают изменения набора кристаллизующихся минералов, когда Fe–Mg относительно малокремнистые минералы (оливин±клинопироксен) по мере эволюции расплава сменяются или кристаллизуются совместно с плагиоклазом

и (на заключительных стадиях) Fe–Ti оксидами (Арискин, Бармина, 2000).

На диаграммах MgO–Al₂O₃ и MgO–Na₂O наблюдается отчетливая обратная корреляция – от 1-й фазы к 3-й фазе содержание глинозема и щелочи возрастает, что находит выражение в последовательном обогащении пород нормативным плагиоклазом, см. графики MgO–Ab и MgO–An на рис. 3. Эти соотношения, вероятно, отражают накопление Al₂O₃ и Na₂O в расплавах на начальных стадиях кристаллизации кааламской магмы (Ol–Cpx котектика) и аккумуляцию плагиоклаза в породах на стадии кристаллизации габброидных котектик.

На диаграмме MgO–CaO в целом наблюдается сопряженное снижение концентрации этих оксидов, однако при внимательном рассмотрении для нескольких наиболее магнезиальных пород 1-й фазы (выше 15 мас. % MgO) проследывается небольшое увеличение содержания CaO по мере снижения MgO (рис. 3). Это позволяет предполагать наличие интервала преимущественной кристаллизации и/или аккумуляции оливина, что находит подтверждение в результатах моделирования последовательности кристаллизации кааламских пород (см. раздел по реконструкции исходных магм). Доминирующий характер кристаллизации/аккумуляции клинопироксена проявлен для менее магнезиальных пород 1-й фазы (MgO ниже 15 мас. %), а также пород 2-й и 3-й фазы и согласуется с генеральным трендом монотонного понижения содержания нормативного диопсида (рис. 3). Двойственный характер кристаллизационных соотношений между оливином и клинопироксеном в породах 1-й фазы очевиден при рассмотрении графика MgO–Ol.

Зависимости, наблюдаемые на графике MgO–FeOt, напоминают поведение CaO – с той разницей, что тренд относительного постоянства содержания FeOt (около 10 мас. %) по мере снижения MgO “захватывает” практически все породы 1-й фазы. Здесь можно заметить, что подобные соотношения между FeOt и MgO характерны для ранних стадий кристаллизации известково-щелочных магм, для которых доказана доминирующая кристаллизация Ol–Cpx котектики – см., например, данные для базальтов Ключевского вулкана в (Арискин, Бармина, 2000). Резкое уменьшение содержания железа при переходе от пород второй фазы к третьей, в условиях вероятной кристаллизации Pl-содержащих габброидных котектик, можно связать с кристаллизацией более железистого клинопироксена и появлением котектического титаномагнетита.

Таким образом, представленные тренды изменения составов пород Кааламского комплекса (рис. 3) можно объяснить преимущественной кристаллизацией клинопироксена, при признаках аккумуляции оливина на ранних стадиях и

Таблица 1. Химические составы пород массива Кааламо

Фаза	Образец	Шифр источника	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeOт	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI
1	Аг-1	2	49.56	0.63	10.58	10.34	0.18	11.90	13.64	0.88	0.45	0.03	0.00	1.69
1	Аг-2	2	47.26	1.28	10.19	10.07	0.15	13.22	12.88	0.89	1.14	0.05	0.00	2.03
1	Аг-3	2	47.60	0.39	4.99	10.49	0.14	17.77	12.56	0.50	0.21	0.05	0.00	3.20
1	Аг-4	2	48.62	0.40	5.12	9.21	0.18	17.96	14.09	0.55	0.24	0.06	0.00	2.15
1	Аг-5	2	46.92	0.33	4.00	10.53	0.18	20.80	12.46	0.43	0.22	0.02	0.00	3.04
1	Аг-6	2	46.74	0.29	3.74	9.63	0.15	20.82	12.74	0.41	0.16	0.03	0.00	4.09
1	Аг-7	2	48.52	0.31	2.50	9.94	0.18	21.00	12.15	0.29	0.08	0.01	0.00	4.03
1	Б-21-480-4	5	49.62	0.47	9.13	9.63	0.19	13.89	13.01	1.23	0.47	0.07	0.15	1.12
1	Б-21-491	5	52.16	0.40	6.72	9.36	0.20	13.64	13.76	1.22	0.27	0.06	0.14	0.72
1	Б-21-493	5	49.54	0.49	8.35	9.56	0.21	14.87	13.39	0.57	0.46	0.09	0.15	1.20
1	Б-22-555	5	47.04	0.31	4.05	10.33	0.17	20.94	12.76	0.16	0.16	0.03	0.20	2.61
1	Б-22-556	5	50.92	0.29	3.45	10.17	0.19	19.47	12.97	0.11	0.11	0.03	0.17	0.74
1	Б-22-557	5	46.46	0.26	3.18	9.38	0.17	21.94	12.88	0.05	0.08	0.03	0.20	4.44
1	Каа207-1	3	51.18	0.64	14.02	9.02	0.16	8.87	11.08	2.24	0.55	0.12	0.06	0.50
1	Каа207-2	3	50.59	0.63	10.25	9.94	0.18	11.99	11.24	1.59	0.51	0.05	0.13	1.27
1	Каа-207-3	3	48.97	1.02	9.11	10.09	0.17	12.08	13.26	1.51	0.47	0.09	0.10	1.22
1	Каа-207-4	3	50.23	0.67	6.82	11.67	0.22	14.31	11.98	0.73	0.47	0.05	0.16	0.79
1	Каа207-5	3	47.11	0.56	9.95	10.90	0.16	11.52	11.01	1.42	1.02	0.09	0.12	2.45
1	Каа-207-7	3	50.95	0.46	9.10	8.90	0.17	12.67	12.68	1.43	0.51	0.09	0.10	1.39
1	Kalamo-1	2	45.38	1.16	8.06	13.46	0.22	13.57	13.77	1.15	0.82	0.03	0.12	1.28
1	Kalamo-3	2	52.87	0.33	9.61	8.32	0.15	13.23	11.53	1.64	0.38	0.06	0.01	0.60
1	Kalamo-4	2	49.47	0.62	10.36	10.34	0.19	13.09	11.52	1.15	0.75	0.11	0.10	0.80

Таблица 1. Окончание

Фаза	Образец	Шифр источника	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI
1	Kalamo-5	2	43.48	1.57	10.48	13.80	0.17	12.38	12.84	1.41	1.23	0.03	0.05	1.12
1	MB-132/1	1	46.92	0.40	5.61	10.20	0.18	18.41	14.08	0.78	0.36	0.03	0.21	2.07
1	SS-1	2	46.16	1.64	11.82	13.69	0.20	10.47	10.65	1.50	0.79	0.23	0.00	2.20
1	SS-2	2	50.40	0.20	6.70	8.97	0.22	16.48	12.60	0.47	0.50	0.15	0.00	2.76
1	SS-3	2	48.16	0.45	7.01	9.78	0.15	16.88	13.44	0.72	0.44	0.10	0.00	1.99
1	Среднее 1-1		48.62	0.60	7.59	10.29	0.18	15.34	12.63	0.93	0.48	0.07	0.08	1.91
1	Б-19-К324	4	45.48	1.19	19.16	10.65	0.18	6.01	12.99	1.58	0.76	0.09	0.02	0.90
1	Б-19-К337	4	45.26	0.98	14.44	9.94	0.15	11.28	12.47	1.11	1.25	0.10	0.06	1.90
1	Среднее 1-2		45.37	1.08	16.80	10.30	0.16	8.65	12.73	1.35	1.00	0.09	0.04	1.40
2	Б-19-К343	4	52.09	0.65	16.86	10.26	0.22	6.07	9.75	2.05	0.71	0.19	0.02	0.17
2	Kalamo-6	2	48.21	0.69	18.34	8.99	0.15	7.01	10.61	2.44	0.84	0.17	0.03	1.99
2	Kalamo-8	2	49.78	0.73	17.35	10.41	0.19	5.43	10.96	2.59	0.44	0.23	0.03	0.40
2	Kalamo-9	2	50.58	0.70	14.64	10.69	0.19	6.53	10.40	2.53	1.36	0.16	0.03	0.60
2	MB-126/1	1	49.12	0.86	17.51	10.47	0.18	5.81	10.05	2.47	1.08	0.20	0.02	1.26
2	Среднее 2-1		49.96	0.73	16.94	10.16	0.19	6.17	10.35	2.42	0.89	0.19	0.03	0.88
2	Б-19-К325	4	53.10	0.68	20.46	6.69	0.15	3.79	10.40	2.76	0.86	0.15	0.01	0.25
2	Б-19-К328	4	53.48	0.70	18.11	8.57	0.16	5.00	9.19	2.43	0.90	0.18	0.02	0.54
2	Kalamo-10	2	50.70	0.79	18.10	10.32	0.09	5.00	10.20	2.80	0.82	0.36	0.02	0.79
2	Среднее 2-2		52.43	0.72	18.89	8.53	0.13	4.60	9.93	2.67	0.86	0.23	0.02	0.52

Примечания. Цифрами обозначены следующие литературные источники: 1 – Богачев и др. (1999); 2 – Ивашенко, Голубев (2011); 3 – Лавров, Кулешевич (2016); 4 – Анисимов и др. (2023); 5 – ранее неопубликованные авторские данные. Среднее 1-1 и др. – средние составы пород, рассчитанные для геохимической термометрии.

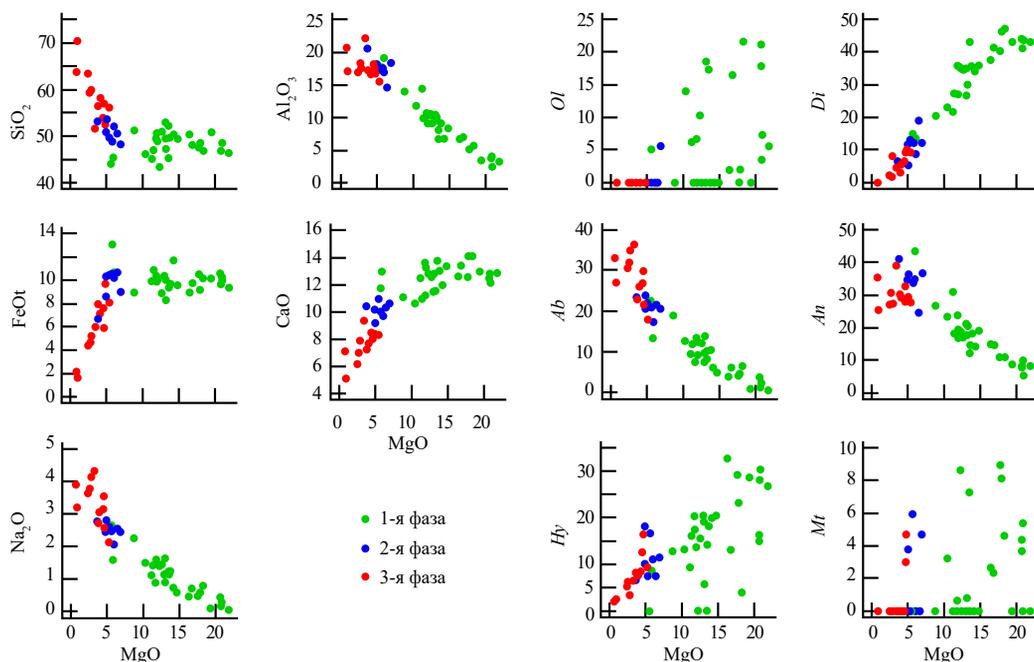


Рис. 3. Диаграммы MgO-оксид и MgO-нормативный минерал (CIPW) для Кааламского комплекса с выделением составов пород трех фаз внедрения.

кристаллизации плагиоклаза с титаномагнетитом на поздних.

Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах Кааламского комплекса приведены в табл. 2. Нормализованные к хондриту спектры распределения РЗЭ показывают, что для всех трех фаз внедрения характерно однотипное распределение, главной особенностью которого является обогащение легкими РЗЭ относительно тяжелых при отсутствии или едва заметных Eu-аномалиях (рис. 4). Отметим также, что от 1-й фазы ко 2-й фазе сумма РЗЭ растет, а затем снижается от 2-й фазы к 3-й фазе.

СОСТАВЫ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА

В данном разделе рассмотрены особенности магматических минералов пород Кааламского комплекса: оливина, орто- и клинопироксенов, плагиоклаза. Характеристики амфиболов, являющихся, за редким исключением, метаморфическими минералами, и в некоторых случаях слагающих существенную часть объема породы, не рассматриваются. Также из рассмотрения исключены такие вторичные минералы, как биотит, эпидот, хлорит и ряд других, которые присутствуют в переменном количестве практически во всех разновидностях пород Кааламского комплекса и связаны с этапом их метаморфических изменений при регионально проявленном метаморфизме.

Оливин установлен только в наиболее магнезиальных породах 1-й фазы внедрения: перидотитах и пироксенитах. Встречается в виде ксеноморфных или округлых зерен в матрике породы или в виде включений в ортопироксене. Наблюдается широкая вариация составов 56–84 мол. % *Fo*, которая коррелируется с составом пород: в более магнезиальных породах магнезиальность оливина выше. В перидотитах состав оливина отвечает 82–84 мол. % *Fo*, в оливиновых клинопироксенитах – 56–73 мол. % *Fo*.

Орто- и клинопироксен – важнейшие феррические минералы пород 1-й и 2-й фаз внедрения. В породах 1-й фазы более распространен клинопироксен, ортопироксен встречается сравнительно редко. Пироксены образуют ксеноморфные или гипидиоморфные зерна, в проходящем свете бесцветные или бурые из-за тонкой рудной сыпи. По составу клинопироксен из пород 1-й фазы (в перидотитах пироксенов не обнаружено, данные приводятся по оливиновым клинопироксенитам) отвечает магнезиальному диопсиду, $mg\# = 0.92–0.77$ (среднее значение 0.84). Сосуществующий ортопироксен по составу отвечает энстатиту, $mg\# = 0.79–0.64$ (среднее 0.70).

В породах 2-й фазы как орто- так и клинопироксены присутствуют в виде удлиненных идиоморфных зерен. Клинопироксены зеленоватые, плеохроируют слабо, ортопироксены плеохроируют от зеленоватого до розоватого. По составу клинопироксены отвечают диопсиду и авгиту

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов в породах массива Кааламо

Фаза	Образец	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	Б-19-К324	4.09	11.00	2.02	10.50	2.94	1.00	3.53	0.60	3.16	0.71	1.88	0.30	1.58	0.29
1	Б-19-К337	8.13	19.10	3.01	14.00	3.24	1.02	3.27	0.50	2.68	0.60	1.49	0.22	1.05	0.17
1	Б-21-480-4	3.76	8.99	1.31	5.89	1.56	0.42	1.6	0.32	1.62	0.35	1.06	0.16	0.86	0.12
1	Б-21-491	2.84	8.26	1.23	5.68	1.48	0.55	1.52	0.25	1.54	0.28	0.96	0.11	0.81	0.097
1	Б-21-493	4.97	10.3	1.45	6.25	1.36	0.59	1.51	0.33	1.5	0.36	0.85	0.14	0.78	0.1
1	Б-22-555	1.7	5	0.8	3.63	0.96	0.26	0.9	0.17	0.93	0.18	0.51	0.075	0.45	0.071
1	Б-22-556	1.38	3.66	0.58	2.82	0.87	0.22	0.81	0.15	0.91	0.19	0.5	0.067	0.45	0.066
1	Б-22-557	1.43	2.95	0.41	1.99	0.56	0.19	0.63	0.094	0.65	0.13	0.32	0.045	0.28	0.045
2	Б-19-К325	11.30	20.20	2.46	10.50	2.24	1.01	2.36	0.34	1.80	0.41	1.04	0.14	0.83	0.18
2	Б-19-К328	15.70	30.30	4.04	18.00	4.47	1.20	4.07	0.61	3.19	0.72	1.84	0.30	1.65	0.30
2	Б-19-К343	14.80	28.30	3.70	16.90	3.89	1.13	3.79	0.63	3.20	0.64	1.81	0.27	1.57	0.25
3	Б-19-К340	19.90	40.00	4.96	19.20	3.60	1.00	3.47	0.51	2.95	0.58	1.85	0.32	1.79	0.33
3	Б-21-467	10.5	21.5	3.02	12.6	2.31	0.81	2.72	0.46	2.41	0.6	1.68	0.23	1.48	0.23
3	Б-21-487	5.41	13.7	2.06	9.56	2.33	0.7	1.83	0.31	1.75	0.37	1.05	0.14	1.15	0.12
3	Б-21-489	3.92	9.71	1.52	6.87	1.51	0.63	1.39	0.25	1.39	0.29	0.76	0.12	0.72	0.12
3	Б-21-493-1	6.31	13.5	1.83	7.56	1.65	0.61	1.46	0.23	1.36	0.28	0.73	0.11	0.78	0.11

Примечание. Содержание редкоземельных элементов приведены в ppm.

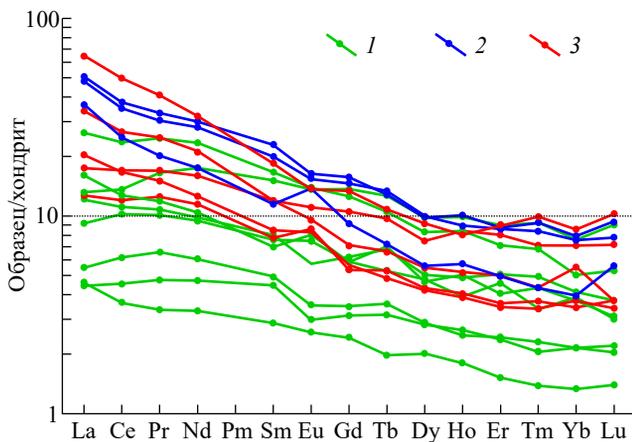


Рис. 4. Спектры РЗЭ для пород Кааламского комплекса.

1 – породы 1-й фазы внедрения, 2 – породы 2-й фазы, 3 – породы 3-й фазы. Нормирование произведено по составу хондрита (Boynnton, 1984).

$mg\# = 0.74–0.63$ (среднее 0.68), ортопироксены – гиперстену $mg\# = 0.49–0.54$ (среднее 0.52).

Таким образом, от 1-й фазы ко 2-й фазе возрастает железистость орто- и клинопироксена, при этом в *Srx* несколько уменьшается содержание кальция.

Плаггиоклаз характерен для всех трех фаз внедрения. Наиболее хорошо сохранившийся магматический плаггиоклаз в породах 1-й фазы можно наблюдать в анортитовом габбро (обр. Б-19-К324). Кристаллы зональные, ядра по составу отвечают битовниту 90–85 мол. % *An*, каймы – лабрадору-андезину 65–45 мол. % *An*. Границы между ядрами и каймами резкие. В габбро (обр. Б-19-К337) магматическая генерация плаггиоклаза по составу отвечает лабрадору 70–60 мол. % *An*.

В породах 2-й фазы большинство зерен незональные, по составу отвечают лабрадору 60–50 мол. % *An*. Изредка встречаются зональные кристаллы, в которых ядра по составу отвечают битовниту 80–70 мол. % *An*, а каймы – лабрадору 60–50 мол. % *An*. Для кайм характерна грубая осцилляционная зональность.

В породах 3-й фазы внедрения магматическая генерация плаггиоклазов представлена андезином 50–40 мол. % *An*. Кристаллы незональные или с осцилляционной зональностью, более тонкой и ясной, по сравнению с плаггиоклазами из пород 1-й фазы внедрения.

РЕКОНСТРУКЦИИ СОСТАВА ИСХОДНЫХ МАГМ ПО МЕТОДУ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Термодинамические основы метода. Разновидности геохимической термометрии рассмотрены в серии публикаций и обобщениях (Арискин,

Бармина, 2000; Ariskin, Barmina, 2004). Главный постулат этого метода состоит в том, что момент формирования породы в геохимическом смысле (при фиксации валового химического состава системы) отвечает ситуации, когда в определенном участке магматической камеры сформировался каркас кумулюсных минералов, в межзерновом пространстве которого присутствует равновесный с кристаллами остаточный расплав (интеркумулюсная жидкость). При условии закрытости системы валовый химический состав такой гетерогенной смеси уже не меняется в ходе остывания, хотя составы порообразующих минералов на последних стадиях “докристаллизации” (доступные последующему изучению) будут несколько отличаться от исходных, составлявших протокумулюсную смесь.

Эта идеология позволяет проводить реконструкцию состава исходных магм для фаз внедрения и соответствующих пород, представляющих одну и ту же температурную стадию, завершающую процесс формирования смеси кумулюсных зерен и захваченного расплава одного и того же состава, но, возможно, в разных пропорциях. Техника решения подобных задач заключается в расчете траекторий равновесной кристаллизации виртуальных расплавов, отвечающих валовому составу пород (фаз внедрения), и поиске в координатах “состав-температура” точки их пересечения или максимального сгущения по всем петрогенным компонентам сразу. При этом среднее значение для интервала температур в области сгущения/пересечения котектических линий рассматривается как температура образования пород (см. выше), а состав расплава при данной температуре представляет состав исходной магматической жидкости, захваченной в поровом пространстве протокумулюсной смеси. Соответственно, рассчитанные при этих параметрах составы ликвидусных минералов и их фазовые пропорции будут отвечать реальным исходным минералам кумулюса и их пропорциям для каждой из пород к началу кристаллизации интеркумулюсной жидкости.

Условия вычислений. Для моделирования было использовано 36 химических составов пород 1-й и 2-й фаз внедрения Кааламского комплекса (табл. 1). При расчетах были выбраны следующие начальные параметры: содержание воды в виртуальном расплаве породы 0.2 мас. % давление 4 кбар, кислородный буфер QFM+1. Небольшое содержание воды подобрано таким образом, чтобы ортопироксен оставался в числе главных минералов, кристаллизующихся из расплавов пород 2-й фазы внедрения (при более высоких содержаниях H_2O этот минерал в расчетах не появлялся). Давление отвечает оценкам по минеральным геобарометрам для вмещающих пород (Балтыбаев и др., 2000). Достаточно окислительные условия буфера QFM+1 обеспечивают появление в кристаллиза-

ционной последовательности магнетита – в количестве примерно до 3 мас. %, что и наблюдается в реальных породах 2-й фазы.

Последовательность и результаты вычислений.

На первом этапе моделирования расчеты равновесной кристаллизации были проведены для всех 36 составов пород (табл. 1). При проецировании модельных траекторий (линий эволюции состава расплава) на графики состав – температура выявились трудности графической интерпретации и поиска устойчивых кластеров пересечений в пространстве множества петрогенных оксидов (рис. 5). В ряде случаев это усложнялось “параллельностью” модельных траекторий вследствие ранней кристаллизации фемических минералов ($Ol \rightarrow Ol+Cpx$) для наиболее примитивных пород 1-й фазы. В итоге было решено ограничиться расчетами для 4-х составов, характеризующих средние составы наиболее примитивных и дифференцированных пород 1-й и 2-й фазы

(табл. 1). Такой подход позволяет избежать необходимости разбираться с особенностями кристаллизации каждой конкретной породы, но сконцентрироваться на принципиальных характеристиках исходных магм и производных расплавов для данных фаз внедрения. Расчетные порядки кристаллизации породообразующих минералов показаны на рис. 6. Соответствующие температурно-композиционные зависимости для оливина и модельных расплавов представлены на рис. 7 и 8.

Результаты расчетов на рис. 6, показывают, что порядок кристаллизации минералов из расплавов примитивных пород 1-й фазы отвечает последовательности: оливин (Ol) → высоко-Са пироксен (Aug) + ортопироксен (Opx) → плагиоклаз (Pl) → поздний титаномagnetит (Mt). Для дифференцированных пород 1-й фазы (анортитовые габбро) порядок кристаллизации несколько другой: плагиоклаз (Pl) → оливин (Ol) → $Aug + Opx + Mt$. В расплавах 2-й фазы оливин не кристаллизуется:

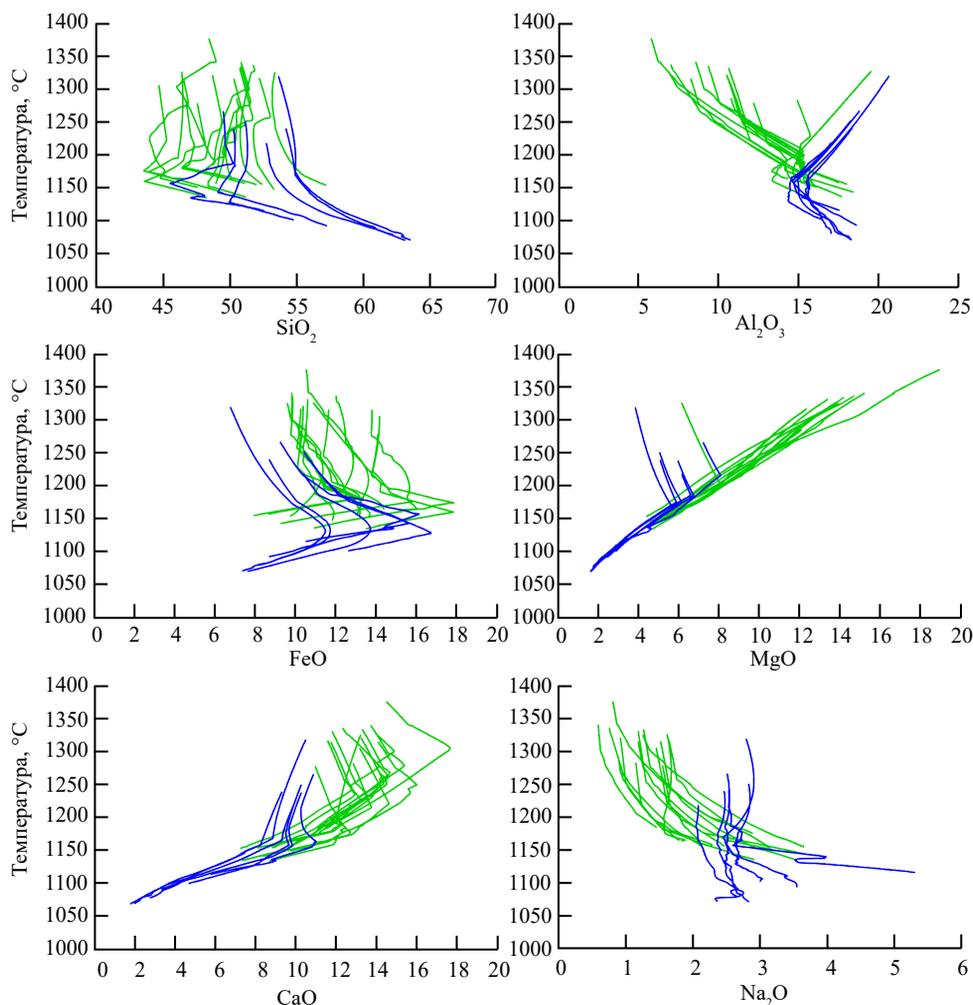


Рис. 5. Траектории равновесной кристаллизации для 36 составов пород массива Кааламо (табл. 1). Зеленым цветом показаны траектории кристаллизации пород 1-й фазы внедрения, синим – 2-й фазы.

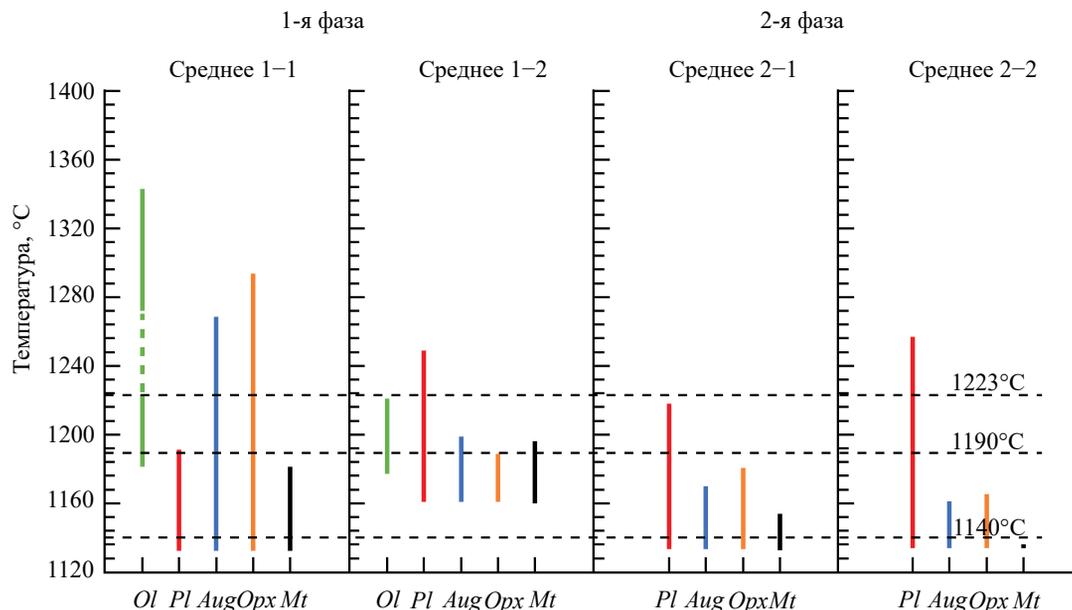


Рис. 6. Порядок равновесной кристаллизации минералов из виртуальных расплавов, отвечающих средним составам 1-й и 2-й фаз внедрения массива Кааламо (табл. 3).

плагиоклаз (*Pl*) → *Aug* + *Opx* → титаномагнетит (*Mt*). При этом надо иметь в виду, что генетический смысл имеют только минеральные ассоциации и расплавы, рассчитанные при температурах ниже 1223 °С – значения, которое принимается за максимальную температуру исходной магмы массива Кааламо. Эта максимально возможная температура исходной магмы оценена путем сопоставления расчетного состава оливина на траектории кристаллизации расплава, характеризующего средний состав наиболее примитивных пород 1-й фазы внедрения (Среднее 1–1 в табл. 1), с составом наиболее магнезиального оливина, наблюдаемого в этих породах (~84 мол. % *Fo*) (рис. 7). Как видим, совпадение наблюдаемого и расчетного состава оливина отвечает как раз температуре ~1223 °С. Рассчитанный при этой температуре состав магматического расплава приведен в первой колонке табл. 3 и рассматривается в качестве наиболее примитивного (исходного) расплава массива Кааламо¹.

На рис. 8 показаны пересечения линий эволюции состава модельных расплавов для петрогенных оксидов в зависимости от температуры. В случае более примитивных (“Среднее 1–1”) и дифференцированных пород (“Среднее 1–2”) первой фазы имеем пересечение при температуре ~1190 °С. Для относительно примитивных (“Среднее 2–1”) и дифференцированных пород (“Среднее 2–2”)

второй фазы пересечению траекторий отвечает температура ~1140 °С. Эти температурные оценки можно рассматривать как средние характеристики магматического материала, при кристаллизации которого формировались породы 1-й и 2-й фаз внедрения. Это при том, что реальный диапазон температур протокумулюсных систем был выше – от 1223 °С (исходная магма) до значений несколько ниже 1140 °С (более точную оценку даст последующий анализ результатов расчетов для конкретных наиболее дифференцированных пород 2-й фазы). Соответствующие составы производных (условно “остаточных”) расплавов для каждой из фаз внедрения приведены в табл. 3. В первом случае имеем достаточно магнезиальный

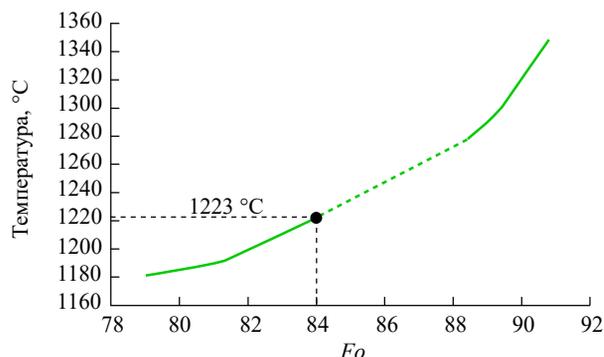


Рис. 7. Составы кристаллизующихся оливинов. Черным залитым кругом отмечен состав наиболее магнезиального оливина, наблюдаемого в породах Кааламского комплекса. Температура его кристаллизации отвечает температуре исходного расплава массива Кааламо.

¹ Оцененный таким образом исходный расплав не следует отождествлять с исходной магмой массива Кааламо, которая, очевидно, представляла гетерогенную смесь этого расплава с некоторым количеством вкрапленников оливина 84 мол. % *Fo* (возможно, чуть более магнезиального).

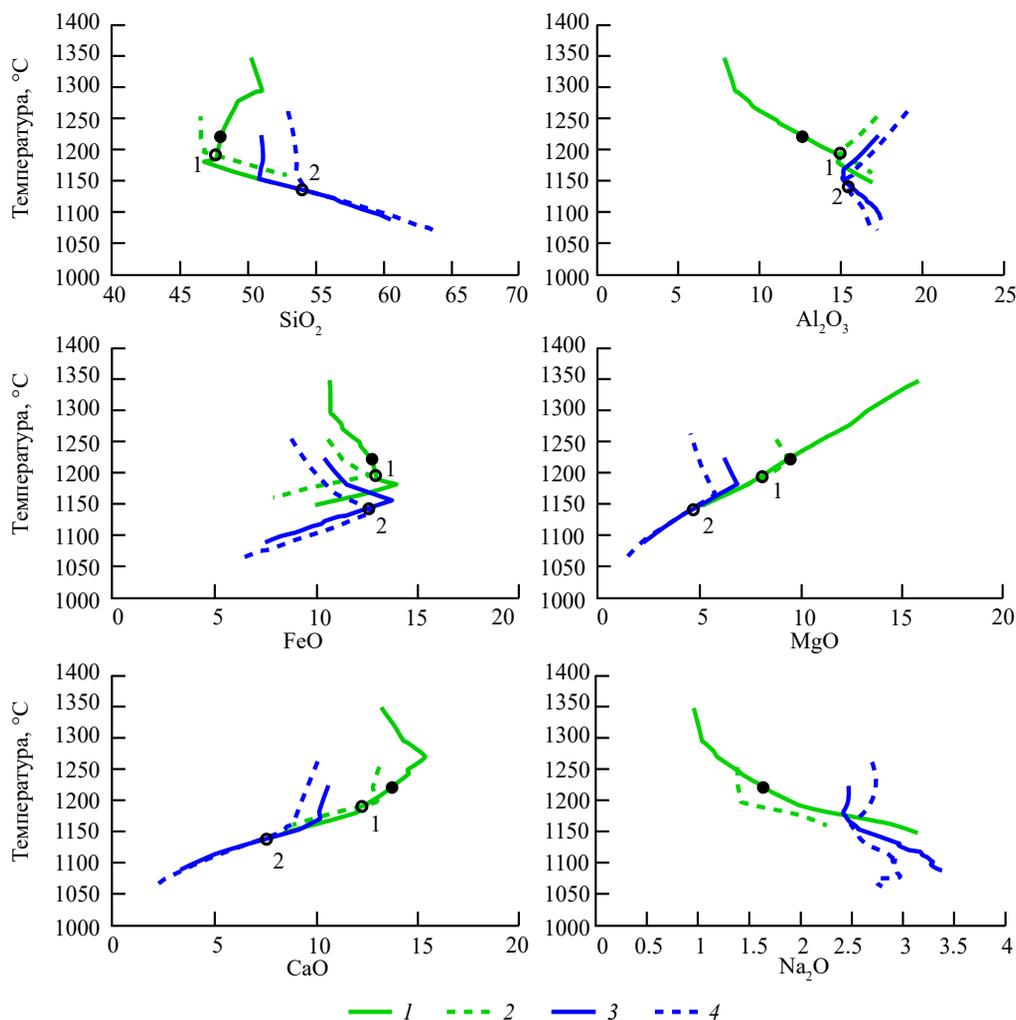


Рис. 8. Траектории равновесной кристаллизации для усредненных составов пород массива Кааламо (табл. 1). 1 – Среднее 1–1, 2 – Среднее 1–2, 3 – Среднее 2–1, 4 – Среднее 2–2. Черным залитым кругом отмечен состав исходного расплава массива Кааламо, незалитыми – составы производных расплавов 1-й и 2-й фазы внедрения.

(~8 мас. % MgO) ферробазальтовый расплав (12.5 мас. % FeO при 48 мас. % SiO₂), во втором – более дифференцированный андезит-базальтовый расплав, также богатый железом (12.4 мас. % FeO при ~53.7 мас. % SiO₂).

В табл. 3 приводятся также расчетные оценки состава ликвидусных минералов в точке пересечения траекторий кристаллизации при найденных температурах. В случае 1-й фазы они отвечают интервалам 81–82.7 мол. % Fo для оливина, 76.8–81.4 мол. % An для плагиоклаза и совпадают в пределах 1 мол. % для высоко-Са клинопироксена. Для 2-й фазы имеем более кислый плагиоклаз (61–63 мол. % An) и гораздо более железистые пироксены. Эти оценки, в целом, согласуются с данными микронзондовых исследований (см. выше). Исключение составляют составы оливина, расчетные составы которого совпадают только с наиболее магнезиальными разностями этого минерала в

породах массива. Реальный диапазон составов оливина гораздо шире (56–84 мол. % Fo). Не совпадают также составы ортопироксена 2-й фазы, расчетная магнезиальность которого отвечает 0.74–0.75, во время как реальные составы – более железистые, mg# = 0.49–0.54. Интересно отметить, что расчетный состав плагиоклаза 2-й фазы оказался далек от наблюдаемого в ядрах зональных кристаллов (~80 мол. % An) и близок плагиоклазу, слагающему каймы зерен (60–50 мол. % An).

Кристаллизационные связи между фазами внедрения. Вопрос о возможности кристаллизационных соотношений между расплавами, установленными для пород 1-й и 2-й фазы внедрения, является ключевым при интерпретации геолого-генетических особенностей массива Кааламо. Определенность ответа приносит сопоставление траектории эволюции состава исходного наиболее примитивного расплава

Таблица 3. Результаты геохимической термометрии для пород массива Кааламо

Фаза	1-я фаза			2-я фаза				
Расчетный состав	Среднее 1–1 (<i>Ol</i>)	Среднее 1–1	Среднее 1–2	Среднее	Среднее 2–1	Среднее 2–2	Среднее	
<i>T</i> , °C	1223	1190			1140			
Расплав	Исходный	Остаточный			Остаточный			
Состав полученного расплава (мас. %)								
SiO_2	48.06	47.71	47.80	47.75	53.36	54.12	53.74	
TiO_2	0.79	0.88	1.55	1.21	1.16	1.14	1.15	
Al_2O_3	12.58	14.93	15.20	15.07	15.67	15.47	15.57	
<i>FeOt</i>	12.62	13.05	11.89	12.47	12.25	12.59	12.42	
<i>MnO</i>	0.19	0.18	0.19	0.18	0.22	0.17	0.20	
<i>MgO</i>	9.49	7.90	8.06	7.98	4.65	4.61	4.63	
<i>CaO</i>	13.69	12.10	12.07	12.09	7.74	7.56	7.65	
Na_2O	1.62	2.04	1.59	1.81	2.82	2.58	2.70	
K_2O	0.84	1.07	1.52	1.29	1.73	1.37	1.55	
P_2O_5	0.12	0.16	0.14	0.15	0.40	0.40	0.40	
H_2O	0.34	0.43	0.31	0.37	0.41	0.34	0.38	
Фазовый состав системы (мас. %)								
<i>Melt</i>	59.22	46.47	64.13	–	48.63	58.85	–	
<i>Ol</i>	0.15	0.89	4.28	–	–	–	–	
<i>Pl</i>	–	0.59	20.40	–	28.18	30.96	–	
<i>Aug</i>	17.61	29.36	8.87	–	15.41	7.34	–	
<i>Opx</i>	23.02	22.68	–	–	5.25	2.86	–	
<i>Mt</i>	–	–	2.32	–	2.53	–	–	
Составы кумулусных минералов								
<i>Fo(Ol)</i>	84.07	81.02	82.67	–	–	–	–	
<i>An(Pl)</i>	–	76.76	81.40	–	60.62	62.85	–	
<i>En(Aug)</i>	48.93	48.34	49.28	–	46.09	46.03	–	
<i>Fs(Aug)</i>	7.39	9.82	8.97	–	16.45	17.10	–	
<i>Wo(Aug)</i>	43.68	41.84	41.76	–	37.46	36.87	–	
<i>mg#(Aug)</i>	86.88	83.11	84.61	–	73.70	72.92	–	
<i>En(Opx)</i>	77.83	75.78	–	–	70.58	70.01	–	
<i>Fs(Opx)</i>	14.94	17.31	–	–	23.29	24.00	–	
<i>Wo(Opx)</i>	7.24	6.91	–	–	6.13	5.99	–	
<i>mg#(Opx)</i>	83.90	81.40	–	–	75.19	74.47	–	
<i>Ulv(Mt)</i>	–	–	4.168	–	10.121	–	–	

Примечания. Среднее 1–1 и др. – средние составы пород, рассчитанные для геохимической термометрии.

с составами расплавов остаточных, рассчитанных по методу геохимической термометрии (Арискин, Бармина, 2000; Ariskin, Varmina, 2004). В случае вулканических пород (магматических серий) для этого достаточно провести расчет идеальной фракционной кристаллизации исходной магмы и убедиться, что составы менее примитивных пород и стекол “ложатся” на расчетную траекторию. Для интрузивных ультрамафитов и базитов ситуация сложнее, поскольку кристаллизация магмы в камере подразумевает суспензионную систему и может протекать в условиях равновесия с существенными количествами взвешенных кристаллов. Такая кристаллизация носит характер промежуточной между идеальной фракционной и полностью равновесной (Арискин, Бармина, 2000). По этой причине для последующих сравнений мы использовали две траектории кристаллизации одного исходного расплава (табл. 3), представляющие идеальное фракционирование и равновесную кристаллизацию. Очевидно, что ожидаемая эволюция реальной системы подразумевает промежуточный тренд между этими двумя расчетными траекториями. Полученные

результаты приведены на рис. 9, на котором видно, что независимо от того, какая модель кристаллизации выбрана, диапазоны составов остаточных расплавов хорошо ложатся на модельные тренды (за исключением графика FeO-температура). Это можно рассматривать как свидетельство генетической связи между 1-й и 2-й фазами внедрения, соответственно – указание на общий источник магматического материала. Генетическая общность их также демонстрируется графиками распределения РЗЭ.

Дополнительную информацию привносит сравнение наблюдаемых и расчетных минеральных парагенезисов (рис. 10). В целом, установлено, что модельный порядок кристаллизации и пропорции минералов весьма схожи с реально наблюдаемыми, особенно в случае равновесной кристаллизации. Но, если взять полученные модельные температуры момента формирования пород 1-й и 2-й фаз (1190 °C и 1140 °C соответственно), то рассчитанный методом геохимической термометрии набор ликвидусных минералов не вполне совпадает с рассчитанным путем равновесной/фракционной

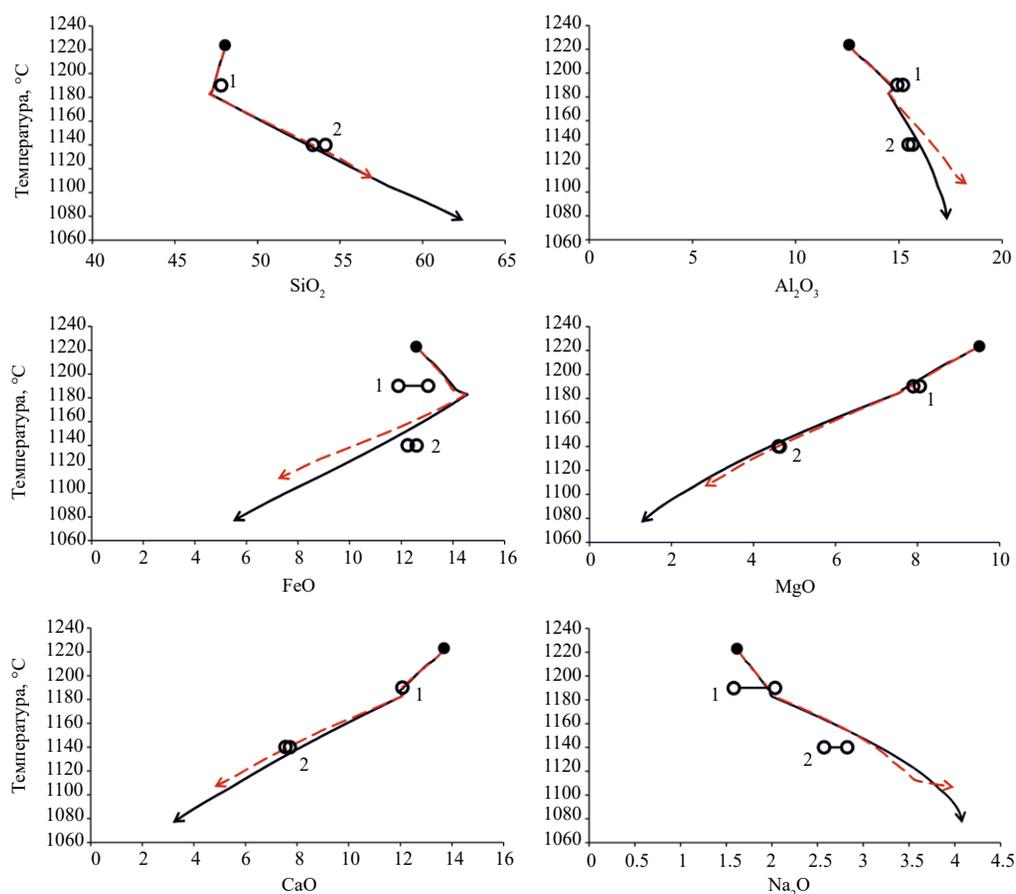


Рис. 9. Тренды равновесной и фракционной кристаллизации исходного расплава массива Кааламо (табл. 3). Красной штриховой линией показана траектория равновесной кристаллизации, черной сплошной – фракционной. Черным залитым кругом отмечен состав исходного расплава массива Кааламо, незалитыми – составы производных расплавов 1-й и 2-й фазы внедрения.

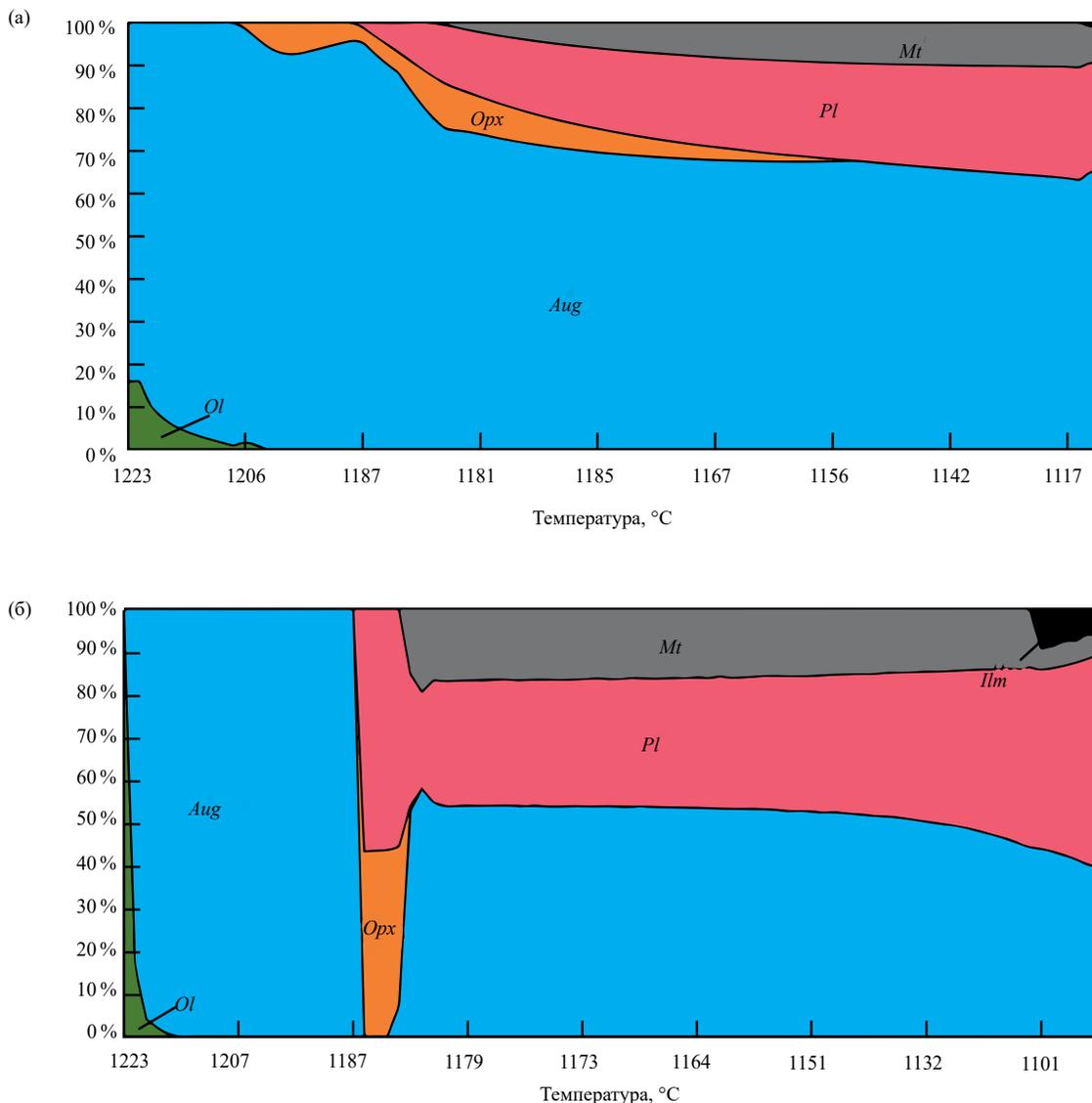


Рис. 10. Порядок и пропорции кристаллизующихся минералов при (а) – равновесной, (б) – фракционной кристаллизации.

кристаллизации исходного расплава. Например, при температуре 1190 °С фазовый состав системы, рассчитанный методом геохимической термометрии, отвечает ассоциации $Ol + Aug + Pl \pm Orx$, тогда как рассчитанный для равновесной кристаллизации исходного расплава дает ассоциацию $Aug + Orx$, в случае фракционной кристаллизации имеем только Aug . При температуре 1140 °С фазовый состав системы, рассчитанный методом геохимической термометрии, отвечает ассоциации $Aug + Orx + Pl \pm Mt$, а рассчитанный путем равновесной кристаллизации исходного расплава – $Aug + Pl + Mt$, в случае фракционной кристаллизации также видим отсутствие ортопироксена: $Aug + Pl + Mt$. Ниже представлено обсуждение возможных причин подобных различий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Главным результатом проведенных исследований являются оценки вероятного состава магматических расплавов, характеризующих исходную и производные магмы Каламского комплекса, представляющих 1-ю и 2-ю фазы внедрения (табл. 3). Наиболее примитивный расплав отвечал высокомагнезильной магме при температуре выше 1220 °С, содержащей около 9.5 мас. % MgO с составом вкрапленников оливина ~84 мол. % Fo. Оценка среднего состава расплава для пород 1-й фазы дает около 8 мас. % MgO при температуре 1190 °С и вариациях состава оливина в интервале 81–82.7 мол. % Fo. Это указывает на температурную неоднородность магматического материала, слагающего породы

1-й фазы, заметную степень его дифференцированности. Расчетные порядки кристаллизации на рис. 6 хорошо согласуются с присутствием метаперидотитов и распространенностью оливиновых метапироксенитов, указывая, что исходное состояние примитивного расплава отвечало равновесию с оливином, клинопироксеном и ортопироксеном, находящихся, вероятно, в перитектических отношениях с оливином. Наиболее дифференцированные породы указывают на появление котектического плагиоклаза, содержащего порядка 80 мол. % *An*, что подтверждают расчеты при температурах ниже 1200 °С (рис. 6) и данные табл. 3.

Породы 2-й фазы внедрения представляют еще более дифференцированный материал, в среднем (при температуре около 1140 °С) отвечающий габброноритовой ассоциации кумулюсных фаз, с отсутствием оливина и появлением титаномагнетита на поздних стадиях кристаллизации: *Pl + Aug + Orx ± Mt*. Исходная магнезиальность пироксенов для этих пород варьирует в интервале *mg#* 0.73–0.75 при составе плагиоклаза примерно 61–63 мол. % *An*.

Некоторую трудность встречает сравнение результатов моделирования с данными непосредственных измерений состава породообразующих минералов – рассчитанные составы кумулюсных минералов переменного состава не всегда хорошо совпадают с наблюдаемыми. К примеру, в породах 1-й фазы наблюдается более железистый оливин (до 56 мол. % *Fe*), а во 2-й фазе – более железистый ортопироксен (в среднем *mg#* около 0.49–0.54) по сравнению с модельными составами (табл. 3). Также в реальных породах 2-й фазы плагиоклаз имеет состав 50–60 мол. % *An* с ядрами 80 мол. % *An*, тогда как по результатам моделирования образуется плагиоклаз ~60 мол. % *An* (табл. 3, рис. 4). Для темноцветных минералов этот эффект известен – наблюдаемые составы практически всегда оказываются более железистыми по сравнению с расчетными (Varnes, 1986; Бармина и др., 1988). Это объясняется поздним взаимодействием кумулюса с остаточным расплавом и переуравновешиванием исходных составов минералов в результате перераспределения ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} по механизму диффузии в сосуществующих фазах. Что касается ядер более основного плагиоклаза (80 мол. % *An*), то их следует рассматривать как реликты наиболее ранних зерен, отвечающих начальным стадиям кристаллизации плагиоклаза, тем более что моделируемый состав плагиоклаза дифференцированных пород первой фазы как раз отвечает 81–77 мол. % *An*.

Представляется, что идеальная равновесная кристаллизация в массиве Кааламо была маловероятна, иначе в массиве бы не наблюдалось такого широкого спектра составов пород. Но и чистая фракционная кристаллизация – скорее,

идеализированный процесс, редкий в природе. Можно лишь предположить, что в массиве Кааламо, скорее всего, был реализован механизм промежуточного фракционирования (Арискин, Бармина, 2000), когда часть кристаллического материала остается взвешенным в магме и переуравновешивается по ходу “частично равновесной” фракционной кристаллизации. В таком случае становится понятна особенность вышеуказанных трендов остаточных расплавов.

Поскольку массив Кааламо сложен широким спектром пород (от перидотитов до плагиогранитов), неизбежно встает вопрос, возможно ли формирование подобного интрузивного тела из единого источника?

Результаты моделирования показывают, что путем кристаллизации исходного расплава первой фазы можно получить породы и остаточный расплав второй фазы внедрения. Этому не противоречат данные по геохимии пород, включая спектры РЗЭ, а также изотопную геохимию Nd, о чем будет сказано ниже.

Как указывалось выше, при описании петрохимических особенностей пород, от 1-й фазы ко 2-й фазе сумма РЗЭ растет, а затем снижается от 2-й фазы к 3-й фазе. Но обычно сумма РЗЭ в более фракционированных продуктах должна возрастать. Предположение о росте РЗЭ в породах 2-й фазы из-за аккумуляции в них клинопироксена (одного из главных концентраторов РЗЭ) не соответствует петрографическим наблюдениям, т.е. содержание этого минерала во 2-й фазе невелико. В качестве альтернативы видится недооцененная кристаллизационная роль амфибола на поздних стадиях. Нельзя исключать также фактор коровой контаминации, вызвавший нестандартное распределение РЗЭ в рассматриваемых породах. Наконец, породы 3-й фазы внедрения могут иметь самостоятельный источник, что выглядит логичным исходя из общегеологических соображений – сложно представить, чтобы подобный объем кислой магмы образовался в результате фракционирования габброидного расплава. Эти вопросы остаются пока открытыми и требующими специального рассмотрения в дальнейшем с учетом более широкого спектра минералов (в частности, амфибола), что выходит за рамки возможностей используемого нами программного модуля COMAGMAT.

Касаясь отмеченных выше расхождений модельного порядка кристаллизации и пропорций минералов с реальными наблюдениями, отметим следующее. Во-первых, при расчете методом геохимической термометрии мы оперировали средними составами, тогда как минеральный состав, полученный при расчете индивидуальных траекторий, может отличаться от усредненного состава. Во-вторых, рассчитанный состав расплава лежит в области перитектических реакций между

оливином и пироксенами. С вычислительной точки зрения эта ситуация несет потенциал для временного или постоянного “исчезновения” с ликвидуса одной из фаз. В-третьих, в ходе моделирования мы оперировали идеальным гомогенным расплавом и его кристаллизацией. Реальные магмы представляют собой смесь жидкой фазы и взвешенных в ней кристаллов. Моделирование более реалистичной ситуации предполагает работу с составами, представляющими гетерогенные смеси найденного среднего состава расплава и некоторого количества кристаллов оливина, пироксенов и плагиоклаза. Подобное моделирование предполагает, что определенное количество перитектически растворяющегося минерала постоянно присутствует на ликвидусе, тогда как, оперируя с “чистыми” расплавами, обычно наблюдаем отсутствие такой фазы (Арискин, Бармина, 2000). Оценки вероятного количества вкрапленников оливина и пироксена в исходной магме позволяют провести такие расчеты в дальнейшем.

Также может возникнуть вопрос о применимости метода геохимической термометрии для пород, испытавших существенное метаморфическое преобразование, поскольку породы Кааламского массива метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации и нередко содержат лишь реликты первично-магматических минералов. Очевидно, что данный метод мог бы быть применим в случае изохимического метаморфизма, при котором валовый состав метаморфизованных пород остается неизменным. Мы предполагаем, что метаморфизм пород массива Кааламо был изохимичным — на графиках MgO-оксид точки составов сильно измененных пород 1-й и 2-й фаз образуют единые поля с точками относительно “свежих” пород.

Подтверждением того, что метод геохимической термометрии может быть применен к сильно метаморфизованным породам, может быть публикация Лю И. с соавторами (Лю и др., 2019), в которой данный метод был успешно использован для кумулатов комплекса Марун-Кей (Полярный Урал), метаморфизованных в условиях эклогитовой фации.

ИЗОТОПНАЯ Sm–Nd ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ГАББРОИДОВ

Для изученных габброидов массива Кааламо получен Nd модельный возраст $t_{Nd}(DM) = 1.98–2.3$ млрд лет (табл. 4). Следует отметить, что в пределах Свекофеннского пояса большинство интрузивных пород имеет модельный возраст в диапазоне 2.0–2.3 млрд лет (Konopelko et al., 2005).

На диаграмме $\epsilon_{Nd}(t)$ –возраст (рис. 11) практически все фигуративные точки изотопного состава габброидов располагаются в поле эволюции изотопного состава Nd супракристалльных пород, выявленных для свекофеннской коры (Нухма, 1986), в наименее контаминированных пироксенитах тяготея к линии эволюции изотопного состава Nd деплетированной мантии. Эти данные скорее указывают на ювенильный мантийный источник габброидов, с некоторой контаминацией протерозойского материала свекофеннской коры. Очевидно, что влияние архейской коры на Nd изотопный состав изученных габброидов особенно не проявлено (рис. 11).

Следует отметить, что по величине $\epsilon_{Nd}(t)$ породы первой и второй фазы внедрения практически не отличаются, что свидетельствует в пользу общности их геохимического источника. В то же время, эти данные не дают основания для выделения пород 3-й фазы в самостоятельный комплекс.

Таблица 4. Результаты Sm–Nd изотопного анализа образцов из габброидного массива Кааламо

№	Образец	Название породы, фаза	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	t_{DM} (млн лет)	$\epsilon_{Nd}(t)$
1	Б-19-К324	Анортитовое метагаббро, 1-я фаза	2.86	9.56	0.1810	0.512616 ± 7	2490	3.4
2	Б-19-К325	Метагаббронорит, 2-я фаза	2.12	9.64	0.1329	0.512096 ± 9	1990	4.9
3	Б-19-К328	Метагаббронорит, 2-я фаза	3.50	15.28	0.1384	0.511958 ± 6	2410	0.9
4	Б-19-К340	Метадиорит, 3-я фаза	3.18	16.01	0.1202	0.511836 ± 9	2140	2.9
5	Б-19-К340Д	Метадиорит, 3-я фаза	3.25	16.40	0.1198	0.511805 ± 9	2180	2.4
6	Б-19-К318д	Метатоналит, 3-я фаза	0.82	4.44	0.1121	0.511588 ± 5	2340	0.0

Примечания. Величина $\epsilon_{Nd}(t)$ рассчитывалась для возраста 1890 млн лет.

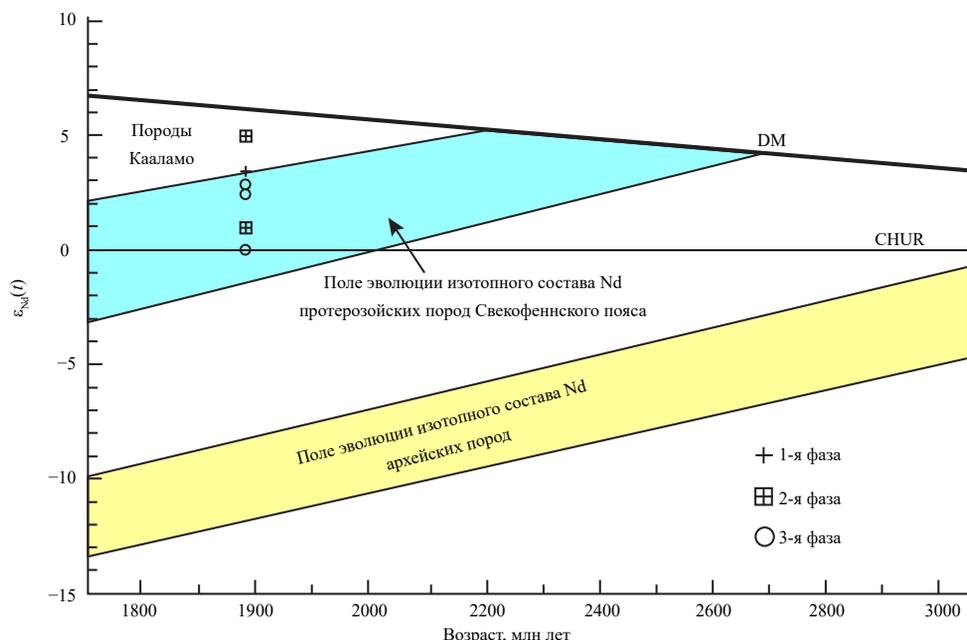


Рис. 11. Диаграмма $\epsilon_{Nd}(t)$ (возраст) для пород массива Кааламо. Линия DM по (DePaolo, 1981), области, показывающие эволюцию изотопного состава Nd протерозойской и архейской коры, даны по (Nuhma, 1986; Neilimo et al., 2009).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Породы 1-й и 2-й фаз внедрения образовались из единого источника, что подтверждают результаты геохимической термометрии и петро- и геохимические особенности пород, а также Sm–Nd изотопная систематика. Температура формирования наиболее дифференцированных пород 1-й фазы массива Кааламо оценивается как 1190 °С, а 2-й фазы – 1140 °С. Установлено, что наиболее примитивная исходная магма отвечала высокомагнезиальному расплаву при температуре выше 1220 °С, содержащему около 9.5 мас. % MgO с составом взвешенных в расплаве вкрапленников оливина ~84 мол. % Fo.

Расчетный фазовый состав системы близок к реально наблюдаемому в породах, содержит минеральную ассоциацию: $Ol + Aug + Pl \pm Opx$ для пород 1-й фазы и $Aug + Opx + Pl \pm Mt$ – для пород 2-й фазы. Расчетные порядки кристаллизации минералов хорошо согласуются с присутствием перидотитов и распространенностью оливиновых пироксенитов в 1-й фазе, указывая на равновесие примитивного расплава с клинопироксеном и ортопироксеном, находящихся в перитектических отношениях с оливином. Наиболее дифференцированные породы 1-й фазы характеризуются появлением котектического плагиоклаза, содержащего около 80 мол. % An. Для пород 2-й фазы характерно отсутствие оливина, ранняя кристаллизация плагиоклаза около 60 мол. % An, более железистый

состав орто- и клинопироксенов и появление позднего титаномagnetита.

Расчитанные составы кумулюсных минералов не всегда совпадают с наблюдаемыми, что является следствием диффузионного обмена катионами между ранними минералами кумулула с остаточным расплавом. Это приводит к смещению магнетиальности реально наблюдаемых зерен оливина и пироксенов в область более железистых составов; наиболее основные плагиоклазы в породах второй фазы внедрения представляют состав протокумуляных зерен, характеризующих ранние стадии их кристаллизации и аккумуляции.

Анализ спектров РЗЭ не противоречит данным геохимической термометрии о единстве источника пород 1-й и 2-й фаз внедрения. По величине $\epsilon_{Nd(t)}$ породы 1-й и 2-й фазы внедрения практически не отличаются, что также свидетельствует в пользу общности их геохимического источника. Для выяснения вопроса о происхождении пород 3-й фазы внедрения требуются дополнительные исследования.

Авторы благодарны О.Л. Галанкиной (ИГГД РАН, Санкт-Петербург) за помощь в проведении микронзондового анализа. Также авторы благодарны рецензентам А.Э. Изоху (ИГМ СО РАН, Новосибирск), Е.В. Коптеву-Дворникову (МГУ, Москва) и научному редактору Ю.А. Костицину за конструктивные замечания, которые помогли улучшить качество статьи, внимательное и доброжелательное отношение.

Работа была выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0002) Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов Р.Л., Петракова М.Е., Балтыбаев Ш.К. (2023) Раннепротерозойские габброидные массивы Кааламо и Велимяки в Северном Приладожье: термодинамическое моделирование кристаллизации и тренды эволюции пород. *Вестник СПбГУ. Науки о Земле.* **68**(2), 265–292.
- Анисимов Р.Л., Петракова М.Е., Балтыбаев Ш.К., Галанкина О.Л. (2024) Магматические и метаморфические минералы в метагабброидах Северного Приладожья: критерии разделения. *Записки РМО.* **153**(2), 3–31.
- Антоновская Л.И. (1946) Отчет о геолого-съёмочных работах Уксунлахтинской партии в Питкярантском и Сортавальском районах КФССР в 1945 г. Петрозаводск: ТГФ РК.
- Арискин А.А., Бармина Г.С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, 365 с.
- Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Козырева И.В., Конопелько Д.Л., Левченков О.А., Седова И.С., Шульдинер В.И. (2000) Геология и петрология свекофеннид Приладожья (Под ред. Глебовицкого В.А.). СПб: Изд-во СПбГУ, 200 с.
- Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Бережная Н.Г. Левский Л.К., Макеев А.Ф., Яковлева С.З. (2004) Время и длительность свекофеннской плутоно-метаморфической активности на юго-востоке Балтийского щита (Приладожье). *Петрология.* **12**(4), 373–392.
- Бармина Г.С., Арискин А.А., Коптев-Дворников Е.В., Френкель М.Я. (1988) Опыт оценки первичных составов кумулятивных минералов в дифференцированных траппах. *Геохимия.* (8), 1108–1118.
- Богачев В.А., Иваников В.В., Филиппов Н.Б. (1999а) Отчет по теме: “Выделение петролого-геохимических эталонов магматических комплексов как индикаторов палеогеодинамических обстановок в Ладожской структурной зоне для геодинамического анализа при ГДП-200”. СПб: фонды СЗРГЦ.
- Богачев В.А., Иваников В.В., Козырева И.В., Конопелько Д.Л., Левченков О.А., Шульдинер В.И. (1999б) U–Pb цирконовое датирование синорогенных габбро-диоритовых и гранитоидных интрузий Северного Приладожья. *Вестник СПбГУ. Сер. 7.* (3), 23–33.
- Богомоллов Е.С., Гусева В.Ф., Турченко С.И. (2002) Мантлийное происхождение мафитовой расслоенной интрузии Панских Тундр: изотопные Sm–Nd и Rb–Sr свидетельства. *Геохимия.* (9), 946–951.
- Bogomolov E.S., Guseva V.F., Turchenko S.I. (2002) Mantle origin of the Pana Tundra layered mafic intrusion: Evidence from Sm–Nd and Rb–Sr data. *Geochem. Int.* **40**(9), 855–859.
- Великославинский Д.А. (1972) Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. Л.: Наука, 190 с.
- Глебовицкий В.А., Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Бережная Н.Г. Левский Л.К. (2001) Главная стадия плутоно-метаморфической активности в Приладожье: результаты определения изотопного возраста. *ДАН.* **377**(5), 667–671.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Азимов П.Я., Дубинина Е.О., Васильева И.М., Ризванова Н.Г. (2021) Sr- и С-изотопная хемостратиграфия метакarbonатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, северное Приладожье. *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* **29**(2), 3–22. DOI: 10.31857/S0869592X21020022
- Иваников В. В., Конопелько Д. Л., Пушкарев Ю. Д. и др. (1996) Апатитоносные калиевые ультрамафит-мафиты Приладожья – рифейские рифтогенные или раннепротерозойские посторогенные образования? *Вестник СПбГУ. Сер. 7.* (4), 76–81.
- Ивашенко В.И., Голубев А.И. (2011) Золото и платина Карелии: Формационно-генетические типы оруденения и перспективы. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 369 с.
- Ивашенко В.И., Ручьев А.М., Голубев А.И. (2016) Два типа благороднометалльной минерализации в Кааламском массиве (Карелия). *ДАН.* **468**(2), 183–188.
- Ивашенко В.И., Лавров О.Б., Кондрашова Н.И. (1998) Рудная минерализация малых интрузий Кааламского типа СЗ Приладожья. *Геология и полезные ископаемые Карелии.* (1), 51–57.
- Интрузивные базит-ультрабазитовые комплексы докембрия Карелии. Ред. К.О. Кратц. (1976) Л.: Наука, 165 с.
- Котов А.Б., Саморукова Л.М. (1990) Эволюция гранитообразования в тектоно-магматических циклах раннего докембрия (по данным структурно-петрологических и термобарогеохимических исследований). Л.: Наука, 159 с.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О. (2021) Sr- и С-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия. *Петрология.* **29**(2), 172–194. DOI: 10.31857/S0869590321010039
- Лавров О.Б., Кулешевич Л.В. (2016) Перспективы поисков платиноидов в массивах Кааламского дифференцированного комплекса (Северное Приладожье, Карелия). *Отечественная геология.* (3), 46–56.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения). Ред. Н.В. Шаров. (2020) Петрозаводск: КарНЦ РАН, 435 с.
- Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П., Байкова В.С. (1974) Эпохи и типы гранитообразования в докембрии Балтийского щита. Л.: Наука, 205 с.
- Лю И., Перчук А.Л., Арискин А.А. (2019) Высокобарный метаморфизм в перидотитовом кумуляте комплекса Марун-Кеу, Полярный Урал. *Петрология.* **27**(2), 138–160.
- Макарова Г.В. (1967) Отчет о геолого-съёмочных работах м-ба 1:50 000, проведенных Сортавальской партией в Сортавальском районе КАССР в 1964–65 гг. Петрозаводск: фонды КГЭ.
- Макарова Г.В. (1971) Отчет о геолого-поисковых работах на медь, никель и кобальт, проведенных Тохмайокской партией в Северном Приладожье КАССР в 1969–70 гг. Петрозаводск: фонды КГЭ.
- Мигматизация и гранитообразование в различных термодинамических режимах. Ред. Ф.П. Митрофанов. (1985) Л.: Наука, 310 с.
- Нагайцев Ю.В. (1974) Петрология метаморфических пород ладожского и беломорского комплексов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 160 с.
- Потрубович Л.Н., Анищенко О.Н. (1956) Отчет Янис-ярвинской партии о геолого-поисковых и съёмочных работах

- в Сортавальском районе КФССР в 1953–1955 гг. Петрозаводск: фонды КГЭ.
- Саранчина Г.М. (1949) Петрология Кааламской интрузии (юго-западная Карелия). *Известия Карело-Финской научно-исследовательской базы АН СССР*. (2), 57–80.
- Саранчина Г.М. (1972) Гранитоидный магматизм, метаморфизм и метасоматоз докембрия (на примере Приладожья и других областей). Л.: Наука, 128 с.
- Светов А.П., Свириденко Л.П., Иващенко В.И. (1990) Вулкано-плутонизм свекокарелид Балтийского щита. Петрозаводск: Изд-во КНЦ, 321 с.
- Седова И.С., Саморукова Л.М., Глебовицкий В.А., Крылов Д.П. (2004) Геохимия гранитоидов Свекофеннского тектонометаморфического цикла Северного Приладожья. *Петрология*. 12(4), 394–414.
- Судовиков Н.Г., Глебовицкий В.А., Сергеев А.С. и др. (1970) Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье). Л.: Наука, 227 с.
- Френкель М.Я., Арискин А.А., Бармина Г.С., Корина М.И., Коптев-Дворников Е.В. (1987) Геохимическая термометрия магматических пород – принципы метода и примеры применения. *Геохимия*. (11), 1546–1562.
- Шульдинер В.И., Левченков О.А., Яковлева С.З., Макеев А.Ф., Комаров А.Н., Конопелько Д.Л., Балтыбаев Ш.К., Козырева И.В. (2000) Верхний карелий в стратиграфической шкале России: выбор нижней границы и региональные подразделения стратотипической области. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 8(6), 20–33.
- Ariskin A.A., Varmina G.S. (2004) COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrological applications. *Geochem. Int.* (42), 1–157.
- Ariskin A.A., Varmina G.S., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov K.A., Nikolaev G.S. (2023) Intrusive COMAGMAT: from simple magma differentiation models to complex algorithms simulating the structure of layered intrusions. In *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences*. (Eds. Kolotov V.P., Bezaeva N.S.) Springer, Cham., 101–119. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_3.
- Baltybaev S.K., Vvdich E.S. (2021) Evolution of the Meyer Thrust Zone of the Northern Ladoga Region (Republic of Karelia, Northwest Russia): PT Conditions for the Formation of Mineral Parageneses and Geodynamic Reconstructions. *Geotectonics* 55(4), 502–515.
- Barnes S.J. (1986) The effect of trapped liquid crystallization on cumulus mineral compositions in layered intrusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 93, 524–531.
- Boynnton W.V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In *Rare Earth Element Geochemistry* (Ed. by Henderson P.). Amsterdam: Elsevier, 63–114.
- DePaolo D.J. (1981) Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in Proterozoic. *Nature*. 291, 684–196.
- Hackman V. (1929) Sortavalan seudun kivilaaikartta. Geologisen toimikunnan julkaisema.
- Heilimo E., Halla J., Lauri L. S., Rämö O.T., Huhma H., Kurhila M.I., Front K. (2009) The Paleoproterozoic Nattanentype granites in northern Finland and vicinity – a postcollisional oxidized A-type suite. *Bull. Geol. Soc. Finl.* 81, 7–38.
- Huhma H. (1986) Sm–Nd, U–Pb and Pb–Pb isotopic evidence for the origin of the Early Proterozoic Svecofennian crust in Finland. *Bull. Geol. Soc. Finl.* 337, 1–48.
- Konopelko D., Savatenkov V., Glebovitsky V., Kotov A., Sergeev S., Matukov D., Kovach V., Zagornaya N. (2005) Nd isotope variation across the Archaean-Proterozoic boundary in the North Ladoga area, Russian Karelia. *Bull. Geol. Soc. Finl.* 127, 113–120.
- Ludwig K.R. (2003) Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec. Ver. 3.0
- Ludwig K.R. (1999) User's Manual for Isoplot/Ex. Vers. 2.05. Berkeley: Berkeley Geochronol. Center. Spec. Publ. (1a), 48 p.
- Whitney D.L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral.* 95, 185–187.

RECONSTRUCTED CHARACTERISTICS OF THE INITIAL MELT OF THE KAALAMO MULTIPHASE CLINOPYROXENITE-GABBRONORITE-DIORITE INTRUSION, NORTHERN LADOGA AREA, SOUTH KARELIA

© 2025 R. L. Anisimov^{a, *}, Sh. K. Baltybaev^{a, b}, A. A. Ariskin^c,
M. E. Petrakova^a, E. S. Bogomolov^{a, d}

^a*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Makarova emb., 2, Saint Petersburg, 190034 Russia*

^b*Saint-Petersburg State University – Institute of Earth Sciences,
Universitetskaya emb., 7, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

^c*Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie Gory, 1A GSP-1, Moscow, 119234 Russia*

^d*All-Russian Geological Research Institute of A.P. Karpinsky,
Sredniy av., 74, Saint Petersburg, 199106 Russia*

*e-mail: romjulleoanis@mail.ru

Received September 5, 2024; revised November 12, 2024; accepted November 18, 2024

The Paleoproterozoic Kaalamo massif is located within the southeastern part of the Raahe-Ladoga zone – the junction zone of the Archean Karelian Craton and the Proterozoic Svecofennian Orogen. The massif consists of three phases of intrusion: the 1st phase is represented by peridotites, olivine clinopyroxenites, and gabbro; the 2nd phase is represented by gabbro-norites and gabbro-diorites; the 3rd phase is represented by diorites, tonalites, and plagiogranites. New data on petrochemistry, geochemistry and compositions of rock-forming minerals are presented for metaperidotites, metapyroxenites and gabbroids from the Kaalamo Complex. These data were used in the COMAGMAT-3.75 program for thermodynamic calculations of equilibrium crystallization trajectories of representative rocks and average compositions of the first and second intrusion phases. The calculation results were processed using the geochemical thermometry method, which made it possible to estimate the temperature (~1220 °C) and the probable composition of the initial high-magnesian melt (~9.5 wt. % MgO, olivine with 84 mol. % of forsterite). Comparison of this primitive melt with model compositions of differentiates and petrogeochemical characteristics confirms the formation of rocks of the first and second phases of intrusion from a single source, which is consistent with the similar distribution of REE in these rocks, as well as the results of the study of the Sm-Nd isotope system, which indicate a common mantle source of the rocks. It was found that the calculated orders of mineral crystallization are in good agreement with the abundance of peridotites and olivine pyroxenites, indicating the equilibrium of the primitive melt with clinopyroxene and orthopyroxene, which are in peritectic relationships with olivine. The most differentiated rocks of the first phase of intrusion are characterized by the appearance of cotectic plagioclase containing about 80 mol. % of anorthite. Rocks of the second phase of intrusion represent more differentiated material corresponding to the gabbro-norite association of cumulus phases without olivine, but with the appearance of titanomagnetite at the late stages of crystallization. Comparison of model and real mineral compositions indicates a systematic shift of the observed compositions of olivine and pyroxenes to the iron-rich region and “desilication” of plagioclase compositions from early to late phases, which is a consequence of the interaction of early cumulus minerals with residual intercumulus melt. The studied rocks are similar to intrusions of the nickel-bearing belt of Finland, which creates prospects for correlations of magmatic events on an interregional scale.

Keywords: Geochemistry, Geology, Mineralogy, Petrology, Phase Transitions and Multiphase Systems, Precambrian Geology

УДК 552.11:552.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Ni_xFe_{1-x}

© 2025 г. В. Н. Девятова*, А. Г. Симакин, А. Н. Некрасов

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

e-mail: dev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2024 г.

После доработки 25.10.2024 г.

Принята к публикации 11.11.2024 г.

Для широко распространенного в серпентинизированных ультрабазитах аваруита Ni_3Fe и других (Ni–Fe)-фаз проведен термодинамический анализ окисления Ni_xFe_{1-x} в широком интервале температур (400–1873 К) и коровом давлении (до 2 Кб). Получено, что фугитивность кислорода fO_2 равновесия $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ -оксиды железа находится в диапазоне $NNO-IW$. Для $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ с мольной долей железа $x \geq 0.5$ фугитивность кислорода приближается к буферу IW . Реакция камасита $\alpha(Ni_{0.05}Fe_{0.95})$ с кислородом близка к буферным реакциями $IW-IM$. Фугитивность кислорода, при которой сохраняется аваруит при $T = 400-600$ К не превышает $\Delta QFM = -7.8 \div -5.2$, для $T > 1000-1200$ К $-\Delta QFM = -2.7 \div -2.0$. Полученные аппроксимации температурной зависимости фугитивности кислорода могут быть использованы для оценки редоксусловий для малосульфидных систем с участием Ni_xFe_{1-x} в условиях земной коры.

Ключевые слова: серпентинизация, аваруит, железо-никелевые сплавы, окисление, фугитивность кислорода и серы

DOI: 10.31857/S0016752525030027, EDN: FXUUNG

ВВЕДЕНИЕ

Аваруит – железо-никелевый интерметаллид с составом $Ni_{2-3}Fe$, устойчивый при температуре ниже $T < 447$ °С, широко распространенный акцессорный в серпентинизированных перидотитах и офиолитах (Рамдор, 1967; Пучков, Штейнберг, 1990; Eckstrand, 1975). Аваруит был обнаружен и в современных перидотитах Срединно-Атлантического хребта (СОХ) (Базылев, 1997, 2000). Образование интерметаллида связывается с восстановительной обстановкой, возникающей при серпентинизации в условиях низкого соотношения флюид/порода около $\sim 0.2-1$ (Abrajano,

Pasteris, 1984; Alt, Shanks, 1998; Klein et al., 2009). Возможным источником Ni для формирования аваруита считаются Ni-содержащие силикаты – оливин, пироксен (реакция 1) (Kanehira et al., 1975; Alt, Shanks, 1998; Filippidis, 1982, 1985).

Реакции 1 и 2 (а, б) представлены без учета коэффициентов, в виде, опубликованном в соответствующих статьях (Filippidis 1985; Chamberlain et al., 1965). Здесь и далее сокращение минералов даны по Варру (Warr, 2021) табл. 1.

Другим возможным источником аваруита считаются Ni-содержащие сульфиды (реакции 2, а–д) (Eckstrand, 1975; Frost, 1985; Krishna Rao, 1964; Chamberlain et al., 1965).

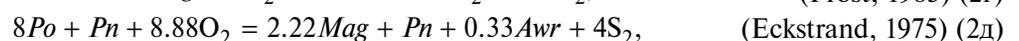
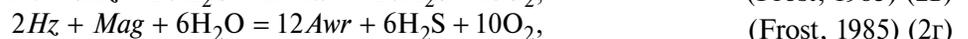
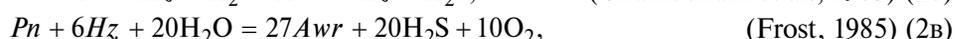
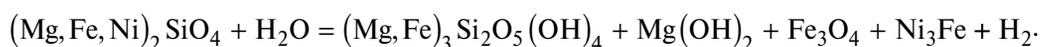
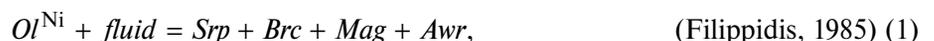


Таблица 1. Расшифровка символов минералов

Символ	Формула	Название
<i>Awr</i>	Ni_3Fe	Аваруит
<i>Brc</i>	$Mg(OH)_2$	Брусит
<i>Bz</i>	NiO	Бунзенит
<i>Chr</i>	$Fe(Fe, Cr)O_4$	Хромит
<i>Hm</i>	Fe_2O_3	Гематит
<i>Hz</i>	Ni_3S_2	Хизлевудит
<i>Mag</i>	Fe_3O_4	Магнетит
<i>Ml</i>	NiS	Миллерит
<i>Ol</i>	$(Mg, Fe, Ni)_2SiO_4$	Оливин
<i>Pn</i>	$(Fe, Ni)_9S_8$	Пентландит
<i>Po</i>	FeS	Пирротин
<i>Px</i>	$(Mg, Fe)SiO_3$	Пироксен
<i>Pyr</i>	FeS_2	Пирит
<i>Srp</i>	$(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	Серпентин
<i>Wu</i>	$Fe_{0.947}O$	Вюстит

Помимо аваруита, известны еще несколько железо-никелевых минералов с большим содержанием железа – камасит, тэнит, тетратэнит (табл. 2). До недавнего времени считалось, что в земных горных породах они не встречаются и являются минералами метеоритов. Однако появились публикации о единичных находках тэнита, тетратэнита в офиолитовых комплексах Северной Индии (Nayak, Meyer, 2015) и Южного Ирана (Rajabzadeh, Moosavinasab, 2013). В составе офиолитового комплекса Фараяб (Ю. Иран) описано самородное железо с примесью никеля 2 ат. %, что приближается к составу камасита (Rajabzadeh, Moosavinasab, 2013).

Обычно Fe–Ni-фазы встречаются в виде небольших, микронных зерен в серпентинитовых жилках (рис. 1), но также отмечаются

мономинеральные аваруитовые прожилки в серпентините и каемки вокруг пентландита (Kutyrev et al., 2023). К самой крупной находке никель-железного сплава относится упоминание о 45 кг валуне джозефинита на россыпях, связанных с офиолитовым массивом Джозефины (США) (Jamieson, 1905; Frost, 1985). Джозефинитом до 1970 годов иногда называли аваруит (Ramdohr, 1950). Сейчас этот термин применяют к аваруит-тэнит-гранатовым сросткам (Bird, Weathers, 1979; Göpel et al., 1990).

Для аваруита наиболее распространена ассоциация с сульфидами (пентландитом, пирротином, хизлевудитом) и магнетитом. Реже встречаются сростания с хромитом, элементами платиновой группы (Базылев, 2000; Макеев, Брянчанинова, 1999; Новаков и др., 2014).

Парагенезис железо-никелевых сплавов с оксидами или сульфидами железа-никеля позволяет оценить фугитивность кислорода и серы. Такие оценки известны для 127 °C (Eckstrand, 1975), 100–500 °C, 200 МПа (Frost, 1985), 150–400 °C, 50 МПа (Klein, Bach, 2009), 300 °C, 500 МПа и 550 °C, 2 ГПа (Evans et al., 2023). Согласно расчетам Фроста (Frost, 1985), появление аваруита Ni_3Fe в парагенезисе серпентин-оливин-брусит-магнетит в условиях зеленосланцевого метаморфизма достигается при фугитивности кислорода на уровне $\Delta QFM-5.3$. В присутствии серы при 300 °C, 200 МПа тройная ассоциация аваруит-магнетит-пентландит отвечает фугитивности серы относительно пентландит-пирит-магнетитовой точки $fS_2 = \Delta PPM-9$. Кляйн и Бах уточнили термодинамические данные по оксидам, сульфидам, сплавам металлов и провели подробный анализ для расширенной системы Fe–Ni–Co–O–S. Фугитивность кислорода тройной ассоциации аваруит-магнетит-пирротин отвечает $\Delta QFM-5.9$ при 350 °C, 50 МПа (Klein, Bach, 2009).

Оценки фугитивности кислорода при окислении тэнита и камасита представлены данными, полученными для экстремальных параметров:

Таблица 2. Характеристики наиболее распространенных минералов системы (Ni_xFe_{1-x})

Название	Символ	Ni Ат. %	Тип ячейки	Простр. группа	Структура	Сингония, тип решетки	Тип структуры
Камасит	αFe	3–9	A1	Fm-3m	неуп*	Куб. (ОЦК)	W
Тэнит	$\gamma NiFe$	20–50	A2	Im-3m	неуп	Куб. (ГЦК)	Cu
Тетратэнит	$\gamma' NiFe$	>50	L1 ₀	P4/mmm	уп**	Тетрагон.	CuAu
Аваруит	$\gamma_2 Ni_3Fe$	66–75	L1 ₂	Pm-3m	уп	Куб. (ГЦК)	AuCu ₃

Примечания. * – неупорядоченная структура, атомы разных металлов полагаются статистически в ячейке, ** – упорядоченная структура, атомы металлов занимают упорядоченные позиции. Использованы данные: Костов, 1971; Sacciamani et al., 2006; Anthony et al., 2003; <http://mincryst.iem.ac.ru>; <https://handbookofmineralogy.org>.

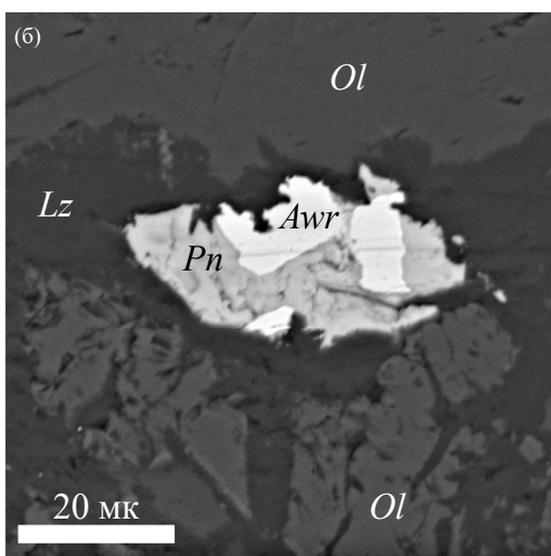
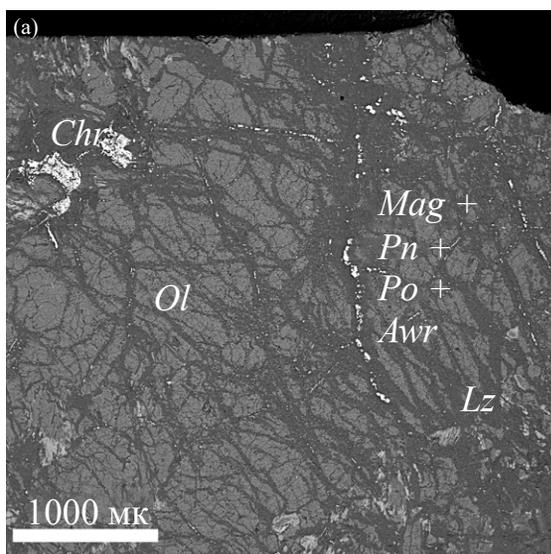


Рис. 1. BSE-изображения исследованного нами серпентинизированного гарцбургита ЮВ склона массива Рай-Из Полярный Урал (образец Геологического музея им. А.А. Чернова Института геологии Коми НЦ УрО РАН из коллекции Макаева А.Б., предоставлен Силаевым В.И.) (а) общий вид; (б) аварит-пентландитовое срастание в серпентинитовой прожилке. *Awr* – аварит, *Chr* – хромит, *Lz* – лизардит (серпентин), *Mag* – магнетит, *Pn* – пентландит, *Po* – пирротин.

земного ядра (Wood et al., 2008, Bonnand, Halliday, 2018) или космических условий (Williams, 1971; Osadchii et al., 2017). В соответствии с реакцией (3) фугитивность кислорода при этих условиях отвечает значениям ниже буфера IW.



При атмосферном давлении и температурах $T \geq 1065$ К изучено окисление сплавов Ni_xFe_{1-x} , в том числе камаситового, тэнитового и аваритового составов (Dalvi, Sridhar, 1976; Rhamdhani et al., 2008). Установлено, что окисление сплавов $Ni_{0.5-0.9}Fe_{0.5-0.1}$ при температуре 1273 К происходит при $fO_2 \geq \Delta QFM-4$ (рис. 4, 7).

Таким образом, на сегодняшний день существуют разрозненные оценки равновесной фугитивности кислорода при окислении сплавов $(Ni,Fe)_{ss}$. В настоящей работе представлен термодинамический анализ буферных реакций $(Ni,Fe)_{ss}$ -магнетит, $(Ni,Fe)_{ss}$ -вюстит в широком интервале температур и коровом давлении. Рассчитана фугитивность кислорода для мало-сульфидной системы, при которой возможно формирование сплава $(Ni,Fe)_{ss}$ в условиях земной коры и его сохранение при прогрессивном метаморфизме.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЛАВА

Фазовая диаграмма системы Fe–Ni известна по многочисленным работам (рис. 2) (Swartzen-druber, Itkin, 1991; Yang et al., 1996; Cacciamani et al., 2006, 2010). В субсолидусной области выделяют несколько устойчивых сплавов и интерметаллидов имеющих различные структурные характеристики и магнитные свойства (рис. 2, табл. 2). Тетратэнит (γ' NiFe) на фазовой диаграмме (рис. 2) отсутствует. Он имеет тот же состав, что

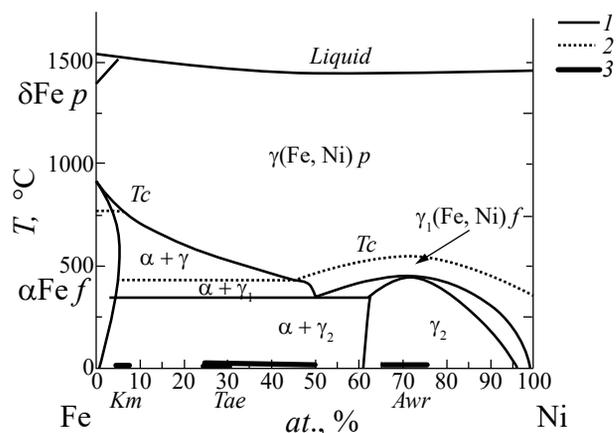


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe–Ni по экспериментальным данным обзора (Cacciamani et al., 2006; Chuang et al., 1986). γ , γ_1 – сплавы γ (NiFe) с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) с различными магнитными характеристиками, γ_2 – интерметаллид $Ni_{2-3}Fe$ (ГЦК), αFe , δFe – сплавы с объемцентрированной кубической решеткой (ОЦК); T_c – температура Кюри, p – парамагнитное состояние, f – ферромагнитное состояние; 1 – фазовые границы; 2 – границы магнитных переходов; 3 – встречаемые в природе фазы: *Km* – камасит, *Tae* – тэнит, *Awr* – аварит.

и тэнит, но обладает тетрагональной, а по некоторым данным моноклинной сингонией и магнитными свойствами. Предположительно, тетратэнит является метастабильной фазой, формирующейся при температуре ниже 673 К (Chuang et al., 1986; Ohnuma et al., 2019).

Для термодинамического описания свойств многокомпонентных сплавов и интерметаллидов широкое распространение получил CALPHAD-метод (Кауфман, Бернштейн, 1972), предложенный Кауфманом в 1960-х годах. Термодинамическая модель сплавов в CALPHAD-методе описывается по модели твердых растворов. Отличием термодинамики сплавов, интерметаллидов от силикатов является необнуление ниже температуры Кюри магнитного вклада в изменение внутренней энергии и существование большого числа структурных состояний (табл. 2, рис. 2). Энергия Гиббса сплавов, обладающих магнитными свойствами, выражается:

$$G = G_{\text{FeNi}}^{\phi} + G_{\text{mix}}^{\text{id}} + G_{\text{ex}} + G_{\text{mag}}, \quad (4)$$

где $G_{\text{FeNi}}^{\phi} = X_{\text{Fe}} G_{\text{Fe}}^{\phi} + X_{\text{Ni}} G_{\text{Ni}}^{\phi}$, G^{ϕ} – энергия Гиббса для чистых металлов, где ϕ – тип кристаллической решетки металла, отвечающий типу кристаллической решетки сплава, X – мольные доли металлов в сплаве; $G_{\text{mix}}^{\text{id}} = RT \sum x_i \ln(x_i)$ – идеальное смешение; $G_{\text{ex}} = \sum x_n x_{n+1} W_{n, n+1} (x_n - x_{n+1})$ – избыточная функция смешения по модели Редлиха–Кистера, W – эмпирические параметры взаимодействия компонентов; $G_{\text{mag}} = TS_{\text{mag}} = TR \ln(\beta_0 + 1) f(\tau)$, вклад магнитного упорядочения по модели Идена–Хиллерта–Ярла (Hillert, Jarl, 1978), где, $\tau = T/T_c$, T – температура (К), T_c – температура Кюри (К), β_0 – средний магнитный момент, $f(\tau)$ – функция относительной температуры τ , зависящая от типа кристаллической структуры и магнитного состояния.

Расчет термодинамических параметров α , $\gamma(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)$ велся в свободно распространяемом программном пакете OpenCalphad CAE 007 база данных saf2507. База данных включает в себя информацию по различным структурным состояниям системы Fe–Ni: энтальпии, энтропии, температурной зависимости теплоемкости, температуре Кюри, магнитным свойствам сплавов.

Термодинамические данные для железа (ГЦК) γ_{Fe} , взятые по OpenCalphad CAE 007, для 298 К близки к значениям, использовавшимся в работе Ховальда (Howald, 1999, 2003), для интервала температур 1184–1665 К близки к данным по Fe^{ГЦК} справочника Барина (Barin, 1995).

При расчетах использовалась активность железа в сплаве Ni_{100-x}Fe_x, полученная с использованием OpenCalphad CAE 007 (рис. 3, табл. 3). Для аваруита сопоставлена активность, полученная через OpenCalphad CAE 007 и полученная при расчете

с использованием термодинамических моделей Ховальда (Howald, 2003) и Чуанга (Chuang et al., 1986). Воспользоваться термодинамической моделью Шварцендрубера и Иткина (Swartzendruber, Itkin, 1991) не удалось из-за опечаток в представлении выражения избыточной энергии фаз для ГЦК-фазы и аваруита. По модели Ховальда (Howald, 2003) были посчитаны избыточные энергии смешения и коэффициенты активности:

$$G_{\text{ex}}^{\text{Fe}} = G_{\text{ex}} + (1 - X_{\text{Fe}})(\partial G_{\text{ex}} / \partial x)_{\text{T}}, \quad (5)$$

$$\ln \gamma^{\text{Fe}} = G_{\text{ex}}^{\text{Fe}} / RT. \quad (6)$$

Полученные величины активностей близки для получаемых через программный пакет OpenCalphad CAE 007 (рис. 3). Также были сопоставлены данные по температурной зависимости активности компонентов аваруита для $T < 789$ К. Активности компонентов представлены функциями (Chuang et al., 1986):

$$\ln a_{\text{Fe}} = 4.042 - 6144.89/T, \quad (7)$$

$$\ln a_{\text{Ni}} = 0.76499 - 877.13/T. \quad (8)$$

По сравнению с данными, полученными с помощью OpenCalphad CAE 007, активности железа для низкотемпературной области по Чуангу (Chuang et al., 1986) имеют большее отклонение от

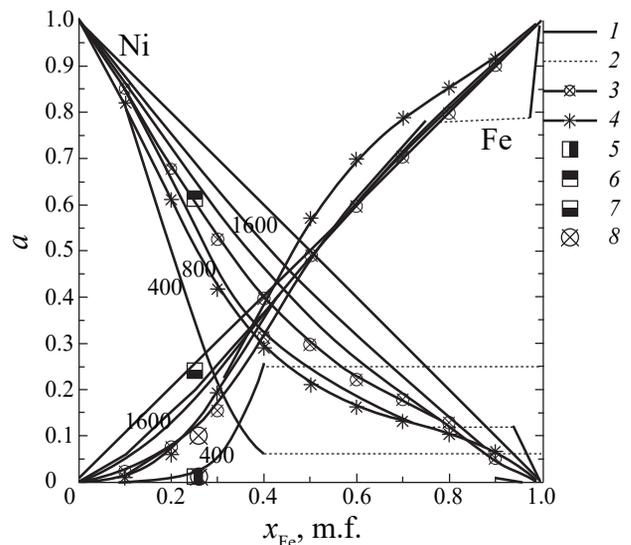


Рис. 3. Активности компонентов a_{Fe} и a_{Ni} : 1 – изотермы 400–1600 К, шаг 400 К, 2 – области распада; 3 – $T = 1273$ К (Ono et al., 1977; Conard et al., 1978); 4 – $T = 1063$ К (Dalvi, Sridhar, 1976); 5, 6, 7 – расчет для аваруита Ni₃Fe (Chuang et al., 1986); 5 – a_{Fe} для при $T = 400$ и 700 К, 6 – a_{Ni} $T = 400$, 7 – 700 К, 8 – a_{Fe} для при $T = 400$ и 700 К (Howald, 2003).

Таблица 3. Активности $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ для некоторых составов

T, K	X_{Fe}	a_{Fe}	a_{Ni}	T, K	X_{Fe}	a_{Fe}	a_{Ni}
400	0.1	0.00015	0.82927	1273	0.5	0.48517	0.35096
600	0.1	0.00298	0.84887	1400	0.5	0.49033	0.36861
800	0.1	0.01522	0.85770	1600	0.5	0.48962	0.39423
1000	0.1	0.02818	0.86445	1800	0.5	0.47667	0.38969
1200	0.1	0.03972	0.87140	1873	0.5	0.46649	0.37696
1273	0.1	0.04102	0.87998	800	0.75	0.77955	0.11601
1400	0.1	0.04996	0.87687	1000	0.75	0.77781	0.13512
1600	0.1	0.05904	0.88115	1200	0.75	0.76919	0.15421
1800	0.1	0.06423	0.84597	1273	0.75	0.75773	0.16587
1873	0.1	0.06157	0.81101	1400	0.75	0.76418	0.16942
400	0.25	0.00868	0.33627	1600	0.75	0.75866	0.18177
600	0.25	0.07229	0.49078	1800	0.75	0.75517	0.17251
800	0.25	0.10389	0.56100	1873	0.75	0.72579	0.16882
1000	0.25	0.13770	0.62695	1000	0.9	0.91018	0.05912
1200	0.25	0.16692	0.64250	1200	0.9	0.90780	0.06448
1273	0.25	0.16244	0.66571	1273	0.9	0.90712	0.06610
1400	0.25	0.18434	0.66538	1400	0.9	0.90611	0.06863
1600	0.25	0.19790	0.68280	1600	0.9	0.90484	0.07192
1800	0.25	0.19788	0.66730	1800	0.9	0.90644	0.06619
1873	0.25	0.19103	0.64589	1873	0.9	0.87148	0.06824
600	0.5	0.55180	0.12148	600	0.95*	0.97181	0.03283
800	0.5	0.50855	0.23003	800	0.95*	0.95551	0.04802
1000	0.5	0.48212	0.30126	1000	0.95*	0.93805	0.04165
1200	0.5	0.49248	0.33565	1200	0.95*	0.95332	0.03330

Примечания. * – расчет для $\alpha(\text{Fe}, \text{Ni})$.

идеальности, чем активности, полученные через OpenCalphad. Также большее отклонение от идеальности по сравнению с используемыми нами величинами активности наблюдается в более высокотемпературной области. Активность металлов в сплаве для 1273 К, по данным Конарда с соавторами (Conard et al., 1978), для железа близка к расчетной активности при 800 К, а для никеля – к активности по OpenCalphad при 1000 К (рис. 3). Т. е. значения, использованные нами, имеют меньшее отклонение от идеальных

твердых растворов, по сравнению с расчетными данными Чуанга (Chuang et al., 1986), Ховальда (Howald, 2003) и экспериментальными Конарда (Conard et al., 1978).

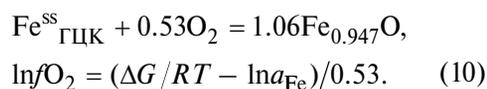
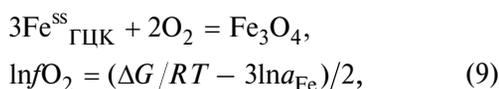
Расчет уравнений реакций (9–11), и представлений на рис. 6, проводился с использованием термодинамической базы данных Барина (Barin, 1995) в среде Maple13. Мольные объемы использовались по данным Роби, Хемингуэя (Robie, Hemingway, 1995). Термодинамические данные для пентландита

определялись исходя из свойств аддитивности термодинамических функций. Энергия формирования Гиббса ΔG_f^0 пентландита рассчитывалась по уравнению реакции $(\text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5})\text{S}_8 = \text{Ni}_3\text{S}_2 + 1.5\text{NiS} + 4.5\text{FeS}$ и составила -819.1 КДж, что близко к значению $\Delta G_f^0 = -835.2$ КДж, использованной в работе Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009). Аппроксимация $\lg f\text{O}_2$ буферов QFM, NNO взяты по работе Фроста (Frost, 1991). Расчет проводился для давления 100 МПа.

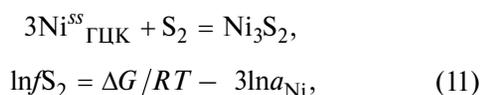
РАСЧЕТ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

Процессы окисления и сульфидизации сплавов и интерметаллидов детально изучены. Окисление происходит за счет диффузии кислорода при достижении параметров окисления металлов, входящих в состав интерметаллидов и сплавов (Вестбрук, 1970; Бенар, 1969; Тюрин, 2011). Аналогично происходит процесс сульфидизации. Для Ni–Fe-сплава происходит в первую очередь избирательное окисление Fe с образование магнетита (Fe_3O_4) при низких температурах и вюстита ($\text{Fe}_{0.947}\text{O}$) с повышением температуры. При этом происходит обогащения сплава никелем, вплоть до выделения металлического никеля (Rhamdhani et al., 2008; Shao et al., 2020).

Окисление сплава/интерметаллида $\text{Ni}_{100-x}\text{Fe}_x$ описывалось реакциями (9, 10). Для камаситового состава использовались данные по αFe (ОЦК).



Процесс сульфидизации рассчитывался в соответствии с реакцией (11):



где a_{Metal} – активность металла в сплаве (табл. 2).

В расчетах не учитывается возможное вхождение никеля в состав оксидов и возможное появление никельсодержащей шпинели. По нашим предварительным расчетам и данным (Dalvi, Sridhar, 1976; Luoma, 1995; Rhamdhani et al., 2008) шпинель NiFe_2O_4 появляется при большей fugitivности кислорода, нежели получено в равновесии (9, 10). В представленных расчетах активность магнетита и вюстита принята за единицу $a = 1$. Термин аваруит при температуре выше $T > 720$ К условен, т. к. при этих параметрах

существует неупорядоченный сплав аваруитового состава. Для расчета диаграммы в интенсивных параметрах $f\text{O}_2$ – $f\text{S}_2$ пентландит принимался как минерал постоянного состава $(\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5})\text{S}_8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные результаты представлены на рис. 4, 5. Расчетная fugitivность кислорода $f\text{O}_2$ равновесия $\gamma(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})$ -оксиды железа ожидаемо находится в диапазоне NNO–IW, и рост fugitivности кислорода сопряжен с увеличением содержания никеля в его составе. Получено, что для сплавов $\gamma(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})$ с мольной долей железа от $x \geq 0.5$ fugitivность кислорода приближается к буферу IW. Fugitivность кислорода контролирующая реакцию камасита с кислородом $\alpha(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})$ близка к параметрам протекания буферных реакций IW–IM.

Полученные fugitivности кислорода аппроксимированы уравнениями вида $\lg f\text{O}_2 = A + B/T$ и представлены в табл. 4. На рис. 5 видно отклонение аппроксимации от расчетной линии. При температурах более 1000 К аппроксимация довольно точно описывает расчетную кривую, при температуре менее $T < 1000$ К линия аппроксимации в пределах ошибки имеет заниженные оценки. Излом линии определяется равновесием $3\text{Wu} + 0.5\text{O}_2 = \text{Mag}$.

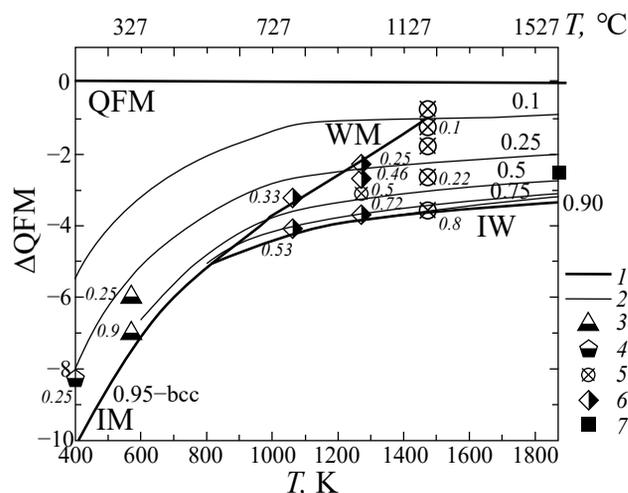


Рис. 4. Расчетная fugitivность кислорода для буферов $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{-Fe}_{0.947}\text{O}$, $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{-Fe}_3\text{O}_4$, относительно буфера QFM (кварц-фаялит-магнетит); 1 – QFM и IW, IM, WM; 2 – изоплеты составов $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})$: $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.90$ и $\alpha(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})$ $x = 0.95$; 3–7 – расчетные и экспериментальные данные для различных составов. Цифры рядом с точками – мольная доля железа в сплаве: 3 – Frost, 1985; 4 – Eckstrand, 1975; 5 – Rhamdhani et al., 2008, 6 – Dalvi, Sridhar, 1976; 7 – Shao et al., 2020.

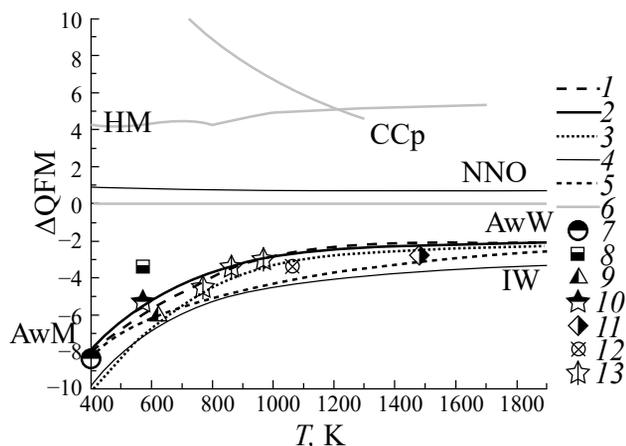


Рис. 5. Расчетная фугитивность кислорода для буфера $Awr-Fe_{0.947}O$, $Awr-Fe_3O_4$ относительно буфера кварц-фаялит-магнетит QFM. 1 – расчет буфера AwM (аваруит-магнетит), AwW (аваруит-вюстит) с учетом активности железа; 2 – аппроксимация расчетной кривой; 3 – расчет фугитивности при коэффициенте активности $\gamma_{Fe} = 1$; 4 – буферы NNO (никель-бунзенит), IM, IW (железо-магнетит, железо-вюстит); 5 – метастабильные области реакций IM, IW; 6 – HM (магнетит-гематит), CCp (медь-куприт), QFM (кварц-фаялит-магнетит); 7–10 – параметры невариантных точек аваруит-пентландит-магнетит: 7 – Eckstrand, 1975; 8 – Foustoukos et al., 2015; 9 – Klein, Bach, 2009; 10 – Frost, 1985; 11 – Rhamdhani et al., 2008; 12 – Dalvi, Sridhar, 1976; 13 – Olsen, 1963.

Рисунок 5 демонстрирует влияние неидеальности смешения на устойчивость аваруита. При коэффициенте активности $\gamma_{Fe} = 1$ (идеальное смешение) в низкотемпературной области фугитивность близка к равновесию IM ($\Delta QFM = -6.2$, $T = 600$ К). Фугитивность кислорода для реакции с аваруитом, полученная с учетом активности железа, на 1–2 логарифмических единиц выше в области низких температур и для температур 400–600 К составляет $\Delta QFM = -7.8 \div -5.2$. При $T > 1000-1200$ К фугитивность кислорода для расчета идеального и неидеального твердого раствора аваруита почти совпадают ($\Delta QFM = -2.7 \div -2.0$).

Для аваруита проведен термодинамический анализ системы Fe–Ni–S–O при $T = 600$ К в координатах $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ (рис. 6). Образование магнетита и изменение состава интерметаллида, согласно проведенным расчетам, происходит при $\Delta QFM \geq -5$. Полное исчезновение сплава возможно при фугитивности кислорода выше буфера NNO. Сульфидизация сплава начинается при параметрах, отвечающих буферу NNS (никель-хизлевудит), при этом происходит увеличение железистости сплава. По проведенным расчетам тройная ассоциация сплав-пентландит-магнетит отвечает PPM-8.

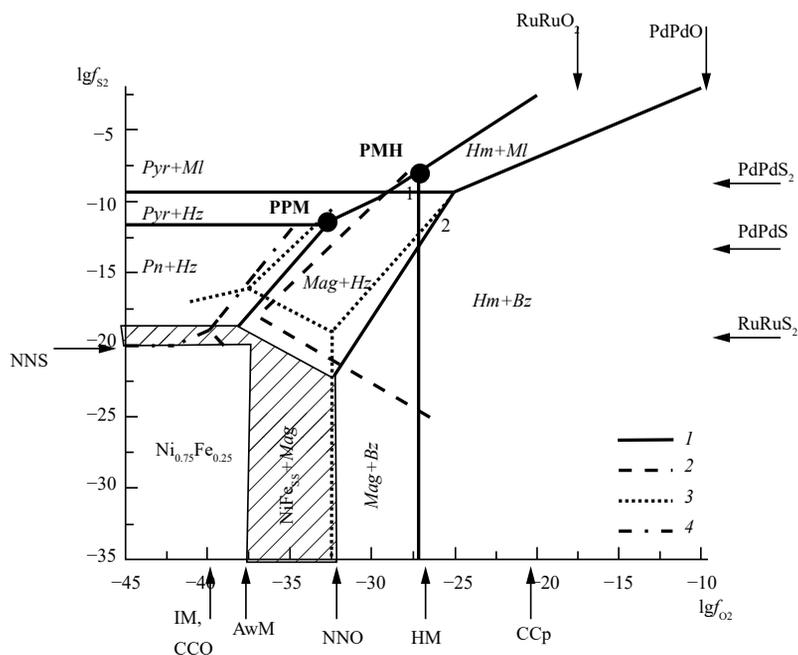


Рис. 6. Фазовые отношения с участием аваруита в системе Fe–Ni–O–S. Расчет при 600 К, 100 МПа. 1 – расчетные линии моновариантных реакций. Заштрихованная область – изменение состава сплава при окислении или сульфидизации; 2 – 573 К, 50 МПа (Foustoukos et al., 2015); 3 – 623 К, 50 МПа (Klein, Bach, 2009); 4 – 623 К, 500 МПа (Evans et al., 2023); буферы: CCO (графит- CO_2), NNS – никель-хизлевудит; PPM – пирит-пентландит-магнетит, PMH – пирит-магнетит-гематит; области: 1 – $Mag+MI$, 2 – $Hm+Hz$; $Bz-NiO$ (бунзенит), $Hm-Fe_3O_4$ (гематит), $Hz-Ni_3S_2$ (хизлевудит), $Mag-(Fe_3O_4)$ магнетит, $MI-NiS$ (миллерит), $Pn-(FeNi)_9S_8$ (пентландит), $Pyr-FeS_2$ (пирит).

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $\lg fO_2 = A + B/T$ для аппроксимации фугитивности кислорода Ni_{1-x}Fe_x-оксиды железа

X _{Fe}	A	B	R ²	T
0.1	10.05 ± 1.759	-27666.44 ± 826.081	0.9991	<1100
0.1	8.02 ± 0.709	-25377.70 ± 959.978	0.9964	>1100
0.25	9.19 ± 0.278	-28302.84 ± 140.157	0.9949	<990
0.25	7.52 ± 1.173	-26509.64 ± 1417.438	0.9957	>990
0.5	9.28 ± 0.253	-29273.53 ± 139.235	0.9958	620 < T < 855
0.5	7.11 ± 0.565	-27071.13 ± 682.547	0.9984	>855
0.75	8.82 ± 0.403	-29095.19 ± 203.244	0.9959	830 < T < 850
0.75	6.76 ± 0.654	-27128.63 ± 843.616	0.9975	>850
0.9	6.91 ± 0.323	-27543.34 ± 390.422	0.9993	>980

Примечания. R² – коэффициент детерминации, T – температура, К.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанная в работе фугитивность кислорода и рост величины парциального давления кислорода с увеличением содержания никеля в сплаве согласуется с экспериментальными данными для T > 1000 К и 1 атм (Rhamdhani et al., 2008; Dalvi, Sridhar, 1976; Roeder, Smelzer, 1964). Предлагаемые нами аппроксимации (табл. 3) удовлетворительно описывают экспериментальные точки (рис. 3, 7). Приближение фугитивности кислорода к параметрам буфера IW при мольной доле железа x ≥ 0.5 также согласуется с литературными

данными (Rhamdhani et al., 2008; Dalvi, Sridhar, 1976; Roeder, Smelzer, 1964; Shao et al., 2020).

Рассчитанные в работе параметры тройной точки аваруит-магнетит-хизлевудит близки к параметрам аваруит-магнетит-пентландитовой точке, известной по литературным данным (Frost, 1985; Eckstrand, 1975; Klein, Bach, 2009), но значительно отличаются от экспериментальных данных Фоустоукоса с соавторами (Foustoukos et al., 2015). Отсутствие изменения состава аваруита (Foustoukos, 2015) возможно связано с образованием пассивирующего слоя из магнетита на поверхности сплава.

Представленные в работах Фроста (Frost, 1985), Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009) и Фоустоукоса с соавторами (Foustoukos et al., 2015) область существования аваруита при T = 573–623 К в координатах fS₂–fO₂ по нашим расчетам нуждается в некотором уточнении. По данным Фоустоукоса с соавторами (2015) окисление аваруита (Aw_r) протекает при параметрах фугитивности кислорода fO₂ не выше уровня буфера NNO, а по данным Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009) равновесие аваруит-магнетит может быть стабильно вплоть до НМ – буфера. По расчетам, представленным в настоящей работе, окисление аваруита происходит при менее окисленных условиях на уровне ΔQFM = -5.6 ÷ -5.2. Область окисления сплава отмечена на рис. 6 заштрихованной областью. Смещение линии окисления сплава в нашей работе в более восстановленную область связано с расчетом по модели избирательного окисления одного из металлов и изменением состава сплава. Отсутствие равновесий с участием никеля (аваруит-бунзенит, никель-содержащая шпинель-бунзенит) в расчетах Клейна и Баха (Klein,

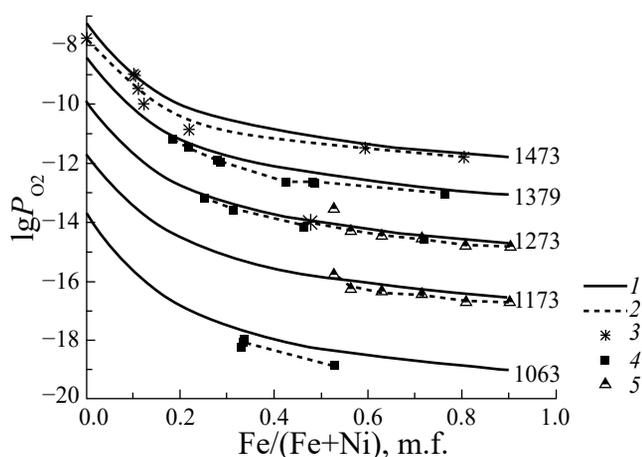


Рис. 7. Фугитивность кислорода буфера Ni_xFe_{1-x}-FeO. m.f. – мольная доля. 1 – расчетные изотермы, с использованием аппроксимации табл. 2; цифры – температура T, К; 2 – экспериментальные данные (3–5): 3 – Rhamdhani et al., 2008, 4 – Dalvi, Sridhar, 1976, 5 – Roeder, Smelzer, 1964.

Bach, 2009) привело к стабильности аваруита до $fO_2 \approx \text{НМ}$. По расчетам Эванс с соавторами (Evans et al., 2023) при сульфидизации предполагается появление сульфида железа – пирротина. В настоящей работе расчет велся для сульфида никеля, так как по экспериментальным данным для 673 К (Kitakaze et al., 2011) при повышении парциального давления серы равновесной с аваруитом фазой является хизлевудит.

Процесс сульфидизации или окисления возможно отражается в вариациях содержания никеля и железа в природном аваруите. Так, по данным Кутырева и соавторов (Kutyrev et al., 2023) количество никеля в аваруите серпентинизированных перидотитов комплекса Куял (Маметчинский полуостров, Камчатка) в парагенезисе с пентландитом ($Awr + Pn$) составляет от 70.5 до 82.4 мас. %. В аваруите из офиолитов Камчатского Мыса, находящегося в ассоциации с пентландитом и магнетитом ($Awr + Pn + Mag$), содержание никеля меняется от 33.8 до 79.3 мас. %. Следует добавить, что причиной вариации состава сплава помимо процесса сульфидизации или окисления может быть подъем температуры сплава выше 500 °С и последующее его охлаждение.

Близость рассчитанной в работе фугитивности кислорода с литературными данными по параметрам тройной точки аваруит-магнетит-пентландит (рис. 6) и фугитивностью кислорода при 1063–1473 К (рис. 3, 7) показывает допустимость применения предлагаемой аппроксимаций на интервале 0.001–200 МПа.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Интерес к восстановленному флюиду связан с региональным характером появления такого флюида в различных геодинамических обстановках. Образование восстановленного флюида возможно как в ходе регрессивного метаморфизма ультраосновных пород СОХ (Дмитриев и др., 1999; Charlou et al., 2002; Proskurowski et al., 2008; Konn et al., 2015; Lazar 2020) или коллизии океанической коры в процессе отката океанической плиты (roll back) (Evans et al., 2017), так и на этапе прогрессивного метаморфизма при субдукции океанической коры (Evans, Frost, 2020; Lazar, 2020; Peretti et al., 1992; Piccoli et al., 2019). Помимо реакции железосодержащего оливина, пироксена с водой H_2O по реакциям 1–2 появление восстановленного флюида возможно в результате взаимодействия тех же минералов с углекислотным флюидом CO_2 при субсолидусных условиях (Симакин и др., 2021). При субсолидусной температуре фугитивность кислорода fO_2 может уменьшаться до QFM-1 ÷ QFM-2 (Симакин и др., 2021), при серпентинизации до QFM-3 ÷ QFM-4 (Evans, Frost, 2020; Peretti et al., 1992).

В восстановленном углеродсодержащем флюиде при высокой температуре (800–950 °С) и давлении (200–300 МПа) хорошо растворяется платина. В зависимости от содержания СО растворимость составляет 15–150 ppm (Simakin et al., 2021, 2024). Для парагенезисов с аваруитом, а также в виде включений в нем, описаны различные самородные металлы платиновой группы и их сплавы (Evans et al., 2023; Kutyrev et al., 2023). При этом по данным (Kutyrev et al., 2023) в виде примеси аваруиты содержат Pd (до 3–20 ppm) и Au (до 1 ppm), а содержания платины ниже предела обнаружения (5–15 ppb). Это свидетельствует о том, что при низкой температуре и летучести кислорода высокая устойчивость главной фазы Pt_3Fe обуславливает малую активность платины во флюиде, исключаяющий ее перенос и переотложение в этих условиях в отличие от палладия и золота.

Возможным проявлением восстановленного флюида являются находки в офиолитах Полярного Урала и Тибета самородных металлов (Cr, Al, W и др.), неметаллов (С (алмаза и аморфного углерода), Si), карбидов (SiC (муассанита), WC, CrC и др.), нитридов (Ti_2N) и разнообразных сплавов (Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007, 2015; Zhu et al., 1981). Рассчитанная фугитивность кислорода для находки муассанита SiC и кремния свидетельствуют о $fO_2 < IW -4 \div -7$ (Shiryayev et al., 2011; Griffin et al., 2016). Эти значения ниже, чем фугитивность кислорода fO_2 для серпентинитов $\sim IM+3$ (QFM-4, $T = 300$ °С) (Evans, Frost, 2020; Peretti et al., 1992). Возможно, что их образование связано с удалением воды и CO_2 из смеси с H_2 или образованием H_2 при термическом разложении углеводородов. По расчетам Лазар для условий, характеризующихся низкой активностью воды и кремнезема в области низких температур для реакции $3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2^{aq}$, возможна реализация фугитивности кислорода на уровне $fO_2 < IM$ (QFM-10 ÷ -6) (Lazar, 2020). Вопрос формирования найденных минералов остается открытым.

ВЫВОДЫ

1. Проведен расчет для реакции окисления Ni_xFe_{1-x} в широком интервале составов и температур. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.
2. Уточнена диаграмма $lgfO_2 - lgfS_2$ при 300 °С/100 МПа для аваруита. Выделена область изменения состава сплава.
3. Полученные аппроксимации температурной зависимости фугитивности кислорода могут быть использованы для оценки редоксусловий для

парагенезисов с участием Ni_xFe_{1-x} малосульфидных систем условиях земной коры ($T = 400\text{--}1873\text{ K}$, $P \leq 2\text{ Kб}$).

4. Полученные расчеты показывают, что для сохранения аваруита в процессе ретроградного метаморфизма фугитивность кислорода не превышает буфер $\Delta QFM\text{-}2$.

Авторы признательны рецензентам д.г.м.н. С.А. Силантьеву и второму неизвестному рецензенту, научным редакторам д.г.м.н. О.А. Луканину и к.г.м.н. А.В. Плясунову за полезные советы и конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

Работа выполнена за счет средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся в рамках темы Государственного задания ИЭМ РАН в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базылев Б.А. (2000). Развитие аваруитсодержащей минеральной ассоциации в перидотитах из зоны разлома $15^\circ 20'$ (Атлантический океан) как одно из проявлений океанического метаморфизма. *Российский журнал наук о Земле*. 2(3/4), 279–293.
- Базылев Б.А. (1997). Аллохимический метаморфизм мантийных перидотитов из зоны разлома Хэйс, Северная Атлантика. *Петрология*. 5(4), 362–379.
- Бенар Ж. (1969). Окисление металлов. Т. 2. М.: Металлургия. 448 с.
- Вестбрук Д.К. (1970). Интерметаллические соединения. М.: Металлургия. 438 с.
- Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Силантьев С.А., Борисов М.В., Соколов С.Ю., Буго А. (1999) Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти. *Российский журнал наук о Земле*. 1(6), 511–519.
- Костов И. (1971). Минералогия. М.: Мир. 584 с.
- Кауфман Л. Бернштейн Х. (1972) Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир. 326 с.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. (1999). Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 252 с.
- Новаков Р.М., Москалева С.В., Иванов В.В., Паламар С.В. (2014). Пентландиты и аваруиты гипербазитового массива г. Солдатской (п-ов Камчатский мыс, Вост. Камчатка). *Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле*. (2), 137–146.
- Пучков В.Н., Штейнберг Д.С. (1990). Строение, эволюция и минералогия гипербазитового массива Рай-Из. Свердловск: УрО АН СССР. 226 с.
- Рамдор П. (1967). О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. *Геология рудных месторождений*. (2), 32–43.
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н. (2021). Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулула ультраосновных интрузий при $950\text{ }^\circ\text{C}$ и 200 МПа . *Петрология*. 29(4), 411–428.
- Тюрин А.Г. (2011) Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля. Челябинск: Изд-во ЧелГУ. 241 с.
- Abrajano T.A., Pasteris J.D. (1984). The stabilization of native iron and iron-alloys (NIIA) during hydration of ultramafic rocks. *EOS Trans.* 65, 1123.
- Alt J.C., Shanks III, W.C. (1998). Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 103(B5), 9917–9929.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2003). Handbook of mineralogy, mineralogical society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. *dirección: http://www.handbookofmineralogy.Org*
- Barin I. (1995). Thermochemical data of pure substances. VCH, Weinheim.
- Bird J.M., Weathers M.S. (1979). Origin of josephinite. *Geochem. J.* 13(2), 41–55.
- Bonnand P., Halliday A.N. (2018). Oxidized conditions in iron meteorite parent bodies. *Nat. Geosci.* 11(6), 401–404.
- Cameron S., Staudigel H. (2004). Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geological Society, London, Special Publications*. 226(1), 247–271.
- Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J., Lachance G.R. (1965). Native metals in the Muskox intrusion. *Can. J. Earth Sci.* 2(3), 188–215.
- Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M., Pasturel A. (2010). The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*. 18(6), 1148–1162.
- Cacciamani G., De Keyzer J., Ferro R., Klotz U.E., Lacaze J., Wollants P. (2006). Critical evaluation of the fe–ni, fe–ti and fe–ni–ti alloy systems. *Intermetallics*. 14(10–11), 1312–1325.
- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm, N. (2002). Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 $14'$ N, MAR). *Chem. Geol.* 191(4), 345–359.
- Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J., Lachance G.R. (1965). Native metals in the Muskox intrusion. *Can. J. Earth Sci.* 2(3), 188–215.
- Chuang Y.Y., Chang Y.A., Schmid R., Lin J.C. (1986). Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe–Ni system below 1200 K. *Metall. Trans. A*, 17, 1361–1372.
- Conard B.R., McAnaney T.B., Sridhar R. (1978). Thermodynamics of iron-nickel alloys by mass spectrometry. *Metall. Trans. B*, 9, 463–468.
- Dalvi A.D., Sridhar R. (1976). Thermodynamics of the Fe–Ni–O and Fe–Ni systems at 1065 K to 1380 K. *Can. Metall. Q.* 15(4), 349–357.
- Eckstrand O.R. (1975). The Dumont serpentinite: A model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Econ. Geol.* 70(1), 183–201.
- Evans K.A., Reddy S.M., Tomkins A.G., Crossley R.J., Frost B.R. (2017). Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos*. 278, 26–42.
- Evans, K.A., Frost, B.R. (2020). Deserpentinization in subduction zones as a source of oxidation in arcs: A reality check. *J. Petrol.* 62(1), 1–32.

- Evans K.A., Frost B.R., Reddy S.M., Brown, T.C. (2023). Causes, effects, and implications of the relationships amongst fluids, serpentinisation, and alloys. *Lithos*. **446**, 107132.
- Filippidis A. (1982). Experimental study of the serpentinization of Mg-Fe-Ni olivine in the presence of sulfur. *Can. Mineral.* **20**, 567–514.
- Filippidis A. (1985). Formation of awaruite in the system Ni-Fe-Mg-Si-OHS and olivine hydration with NaOH solution, an experimental study. *Econ. Geol.* **80**(7), 1974–1980.
- Foustoukos D.I., Bizimis M., Frisby C., Shirey S.B. (2015). Redox controls on Ni-Fe-PGE mineralization and Re/Os fractionation during serpentinization of abyssal peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **150**, 11–25.
- Frost B.R. (1985). On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *J. Petrol.* **26**(1), 31–63.
- Frost B.R. (1991). An introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: Lindsley D.H. (ed.) Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. **25**, 1–10.
- Griffin W.L., Afonso J.C., Belousova E.A., Gain S.E., Gong X.H., Gonzalez-Jimenez J.M., Howell D, Huang J-X., McGowan N.M., Pearson N.J., Satsukawa T., Shi R., Williams P., Xiong Q., Yang J-S., Zhang M., O'Reilly S.Y. (2016). Mantle recycling: transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J. Petrol.* **57**(4), 655–684
- Göpel C., Manhès G., Allègre C.J. (1990). U-Pb isotope systematics in josephinites and associated rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **97**(1–2), 18–28.
- Hillert M., Jarl M. (1978). A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad.* **2**(3), 227–238.
- Howald R. A. (1999). Thermodynamics of the second order transitions in alpha and epsilon iron. *Plasmas Ions.* **2**(2), 69–78.
- Howald R.A. (2003). The thermodynamics of tetrataenite and awaruite: A review of the Fe-Ni phase diagram. *Metall. Mater. Trans. A.* **34**, 1759–1769.
- Jamieson G.S. (1905). ART. XLIII.-On the Natural Iron-Nickel Alloy, Awaruite. *Am. J. Sci. (1880–1910)*. **19**(114), 413.
- Kanehira K., Banno S., Yui S. (1975). Awaruite, /heazlewoodite, and native copper in serpenized peridotite from the Mineoka district, Southen Boso peninsula. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists.* **70**(11), 388–394.
- Kitakaze A., Sugaki A., Itoh H., Komatsu R. (2011). A revision of phase relations in the system Fe-Ni-S from 650 to 450 °C. *Can. Mineral.* **49**(6), 1687–1710.
- Klein F., Bach W. (2009). Fe-Ni-Co-O-S phase relations in peridotite-seawater interactions. *J. Petrol.* **50**(1), 37–59.
- Klein F., Bach W., Jöns N., McCollom T., Moskowitz B., Berquó T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(22), 6868–6893.
- Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. (2015). The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology.* **15**(5), 381–399.
- Krishna Rao J.S.R. (1964). Chromite from Kondapalle, Kristna District, Andhra Pradesh, India. *Econ. Geol.* **59**(4), 678–683.
- Kutyrev A., Kamenetsky V.S., Kontonikas-Charos A., Savelyev D.P., Yakich T.Y., Belousov I.A., Sandimirova E.I., Moskaleva S.V. (2023). Behavior of Platinum-Group Elements during Hydrous Metamorphism: Constraints from Awaruite (Ni₃Fe) Mineralization. *Lithosphere.* **2023**(1), lithosphere_2023_126.
- Lazar C. (2020). Using silica activity to model redox-dependent fluid compositions in serpentinites from 100 to 700 °C and from 1 to 20 kbar. *J. Petrol.* **61**(11–12), ega101.
- Luoma R. (1995). A thermodynamic analysis of the system Fe-Ni-O. *Calphad.* **19**(3), 279–295.
- Nayak B., Meyer F.M. (2015). Tetrataenite in terrestrial rock. *Am. Mineral.* **100**(1), 209–214.
- Ohnuma I., Shimenouchi S., Omori T., Ishida K., Kainuma R. (2019). Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe-Ni binary system. *Calphad.* **67**, 101677.
- Olsen E. (1963) Equilibrium calculation in the system Mg, Fe, Si, O, H and Ni. *Am. J. Sci.* **261**, 943–956.
- Ono Y. (1977). Diffusion in liquid iron and its alloys. *Tetsu-to-Hagane.* **63**(8), 1350–1361.
- Osadchii V.O., Fedkin M.V., Osadchii E.G. (2017). Determination of the equilibrium *f*O₂ in bulk samples of H, L, and LL ordinary chondrites by solid-state electrochemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**(10), 2275–2283.
- Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B.R., Trommsdorff V. (1992). Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 329–340.
- Piccoli F., Hermann J., Pettke T., Connolly J.A.D., Kempf E.D., Vieira Duarte J.F. (2019). Subducting serpentinites release reduced, not oxidized, aqueous fluids. *Sci. Rep.* **9**(1), 19573.
- Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P. and Kelley D.S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science.* **319**(5863), 604–607.
- Rajabzadeh M.A., Moosavinasab Z. (2013). Mineralogy and distribution of Platinum-Group Minerals (PGM) and other solid inclusions in the Faryab ophiolitic chromitites, Southern Iran. *Mineral. Petrol.* **107**. 943–962.
- Ramdohr P. (1950). Über Josephinit, Awaruit, Souesit, ihre Eigenschaften, Entstehung und Paragenesis. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **29**(211), 374–394.
- Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E. (2008). Subsolidus phase equilibria of the Fe-Ni-O system. *Metall. Trans. B.* **39**, 690–701.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin, **2131**, 461 p.
- Robinson P.T., Bai W.J., Malpas J., Yang J.S., Zhou M.F., Fang Q.S., Hu, X.F., Cameron S., Staudigel H. (2004). Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geological Society, London, Special Publications.* **226**(1), 247–271.
- Roeder, G.A., Smeltzer, W.W. (1964). The Dissociation Pressures of Iron-Nickel Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **111**(9), 1074.

- Shao H., Isobe H., Miao B. (2020). Reproduction of I-type cosmic spherules and characterization in an Fe-Ni-O system. *Meteorit. Planet. Sci.* **55**(9), 2066–2079.
- Shiryaev A.A., Griffin W.L., Stoyanov E. (2011). Moissanite (SiC) from kimberlites: Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin. *Lithos.* **122**(3–4), 152–164.
- Simakin A., Salova T., Borisova A.Y., Pokrovski G.S., Shaposhnikova O., Tyutyunnik O., Bondarenko G., Nekrasov A., Isaenko S.I. (2021). Experimental Study of Pt Solubility in the CO-CO₂ Fluid at Low fO_2 and Subsolidus Conditions of the Ultramafic-Mafic Intrusions. *Minerals.* **11**(2), 225.
- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y., Devyatova V.N., Isaenko S.I., Eremin D.D. (2024, February). Estimation of Chlorine Fugacity in Low-H₂O Fluid of the C–O–(H)–NaCl System in the Cumulus of Ultramafic–Mafic Intrusions. In: *Dokl. Earth Sci.* (pp. 1–7). Moscow: Pleiades Publishing.
- Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B. (1991). The Fe-Ni (iron-nickel) system. *J. Phase Equilib.* **12**, 288–312.
- Warr L.N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* **85**(3), 291–320.
- Williams R.J. (1971). Equilibrium temperatures, pressures, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **35**(4), 407–411.
- Wood B.J., Wade J., Kilburn M.R. (2008). Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(5), 1415–1426.
- Yang C.W., Williams D.B., Goldstein J.I. (1996). A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 °C). *J. Phase Equilib.* **17**, 522–531.
- Yang J.S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.J., Fang Q.S., Robinson P.T., Zhang J., Green, H.W. (2007). Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology.* **35**(10), 875–878.
- Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. (2015). Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Res.* **27**(2), 459–485.
- Zhu M., Liu Y. (1981) Discovery of native chromium in xizang (Tibet). *Chin. Sci. Bull.* **26**(11), 1014–1017.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ALLOY OXIDATION

© 2025 V. N. Devyatova*, A. G. Simakin, A. N. Nekrasov

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy the Russian Academy of Sciences (IEM RAS),
Academica Osypyana str., 4, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia***e-mail: dev@iem.ac.ru*

Received September 20, 2024; revised October 25, 2024; accepted November 11, 2024

Thermodynamic analysis of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ oxidation in a wide range of temperatures and earth's crust pressures was performed for awaruite Ni_3Fe and other (Ni–Fe)-phases, which are widespread in serpentinized ultrabasites. It was found that oxygen fugacity fO_2 of the $\gamma(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})$ -iron oxide equilibrium is in the range NNO–IW. For $\gamma(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})$ with iron mole fraction $x \geq 0.5$, oxygen fugacity approaches the IW buffer. The reaction of kamacite $\alpha(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})$ with oxygen is close to the IW–IM buffer reactions. The oxygen fugacity at which awaruite is preserved at $T = 400\text{--}600$ K does not exceed $\Delta\text{QFM} = -7.8 \div -5.2$, for $T > 1000\text{--}1200$ K – $\Delta\text{QFM} = -2.7 \div -2.0$. The obtained approximations can be used to estimate the oxygen fugacity for low-sulfide systems involving $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ under the conditions of the earth's crust.

Keywords: Corrosion, Geochemistry, Iron, Metal Oxides, Metals and Alloys, Petrology

УДК 550.42

ИЗОТОПНО-ФРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ (ОБЛАСТЬ СИПОВЫХ ПОЛЕЙ)

© 2025 г. В. С. Севастьянов^{а, *}, В. Ю. Федулова^а, О. В. Кузнецова^а,
Н. В. Душенко^а, В. С. Федулов^а, А. Е. Бажанова^б

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

^бЦентр нефтяной науки и техники (ЦНТИ) Сколковского института науки и технологий (Сколтех),
Большой бульвар, 30, стр. 1 (Инновационный центр “Сколково”), Москва, 121205 Россия

*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 26.10.2024 г.

Для изучения трансформации органического вещества (ОВ) в морских осадках в процессе восходящей диффузии газов в районах сипов в море Лаптевых был исследован фракционный состав ОВ в сочетании с его изотопным составом. ОВ, извлеченное из морских осадков, было разделено на пять фракций (гексановую, гексан-бензольную, бензольную, бензол-метанольную, асфальтены) с использованием растворителей возрастающей полярности. Было показано, что разрушение асфальтенов приводит к обогащению бензол-метанольной фракции изотопно-легкими компонентами. Значения $\delta^{13}\text{C}$ бензол-метанольной фракции были значительно ниже значений $\delta^{13}\text{C}$ фракций асфальтенов, что связано с накоплением бактериальной биомассы в колонке осадков, через который проходил восходящий поток метана. ОВ на различных горизонтах осадка в сиповых зонах можно отнести к одному из двух кластеров в соответствии со значениями $\delta^{13}\text{C}$ бензольных фракций ОВ. Центр первого кластера находился в поверхностном слое (около 10 см) морских осадков. Центр второго кластера находился в более глубоком слое осадков. Разница в изотопном составе углерода между центрами кластеров составляла 2–3 ‰. Использование изотопно-фракционных характеристик ОВ морских осадков позволило лучше понять биологические процессы, связанные с диффузией газа в области сипов арктических морей.

Ключевые слова: органическое вещество, изотопный состав углерода, изотопно-фракционные характеристики, морские осадки, диагенез, метановые сипы, море Лаптевых

DOI: 10.31857/S0016752525030048, **EDN:** FXTVLQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение органического вещества (ОВ) морских донных осадков дает представление о глобальном углеродном цикле и о климатических изменениях (Bindoff et al., 2022; Knies et al., 2000; Vetrov, Romankevich, 2004). Повышение среднегодовой температуры воздуха наиболее заметно в Арктическом регионе (Miller et al., 2010; Cheng et al., 2023). Оно влияет на экосистему шельфа, биоразнообразии микроорганизмов на морском дне. Особенности распределения органических соединений и их изотопного

состава в донных отложениях дают важную информацию о биогенных и абиогенных процессах, происходящих в осадках. Изменения химического состава ОВ связаны с интенсивностью преобразования ОВ в ходе диагенеза (Derrien et al., 2023).

Метан в морских отложениях может образовываться в результате микробного метаногенеза или мигрировать в донные осадки из более глубоких горизонтов (термогенный метан) (Chuang et al., 2018, 2019; Liu et al., 2019; Meister, Reyes, 2019; Peng et al., 2021; Lein et al., 1997). Хотя метан выделяется из морских

осадков в атмосфере с низкой скоростью и имеет более короткое время жизни, чем CO_2 , его влияние на парниковый эффект намного выше (Shindell et al., 2009). В настоящее время количество парниковых газов в Арктике, поступающих из донных отложений в виде флюидного сброса и диффузионных потоков, изучено недостаточно (Гринько и др., 2020; Baranov et al., 2020; Morimoto et al., 2021; Kvamme, Vasilev, 2023; Douglas et al., 2016).

Одним из известных мест выхода метана в Арктике является море Лаптевых. В районе известных полей просачивания, срединно-океанический хребет Гаккеля примыкает к широкому шельфу с континентальным типом коры (Баранов и др., 2019; Drachev et al., 1998). Осадочный чехол и фундамент шельфа моря Лаптевых нарушен многочисленными разломами и трансформными трещинами, прилегающими к хребту Гаккеля (Baranov et al., 2020; Drachev et al., 1998). Разломы служат каналами для вертикальной миграции флюидов. Поля просачивания С15 и Оден моря Лаптевых описаны в ряде работ (Shakhova et al., 2015; Баранов и др., 2019; Гринько и др., 2020; Pankratova et al., 2020; Kravchishina et al., 2021). Поскольку в районе обнаруженных сиповых полей отсутствуют многолетняя мерзлота и газогидраты, сделан вывод о том, что просачивания образуются за счет восходящего термогенного (катагенетического) газа из глубины. В процессе вертикальной миграции термогенные газы смешиваются с биогенным газом, образующимся в поверхностных слоях осадка. Затем они перемещаются к поверхности морского дна и рассеиваются. Особенности вертикального распределения газового состава вдоль колонок морских осадков районов высачивания моря Лаптевых представлены в статье (Севастьянов и др., 2021).

Состав и генезис ОВ в арктических морских осадках изучались в некоторых статьях классическими методами (Гринько и др., 2020; Meister, Reyes, 2019; Sparkes et al., 2016; Ветров и др., 2008; Yu et al., 2021; Петрова и др., 2010; Stein et al., 2001). Однако известно лишь несколько работ, описывающих трансформацию ОВ в донных осадках с использованием метода изотопно-фракционных характеристик (ИФХ) (Galimov, 1995; Севастьянов и др., 2019). Разработанный Э.М. Галимовым метод основан на выделении фракций ОВ возрастающей полярности, имеющих соответствующий возрастающий термодинамический бета-фактор ($\beta^{13}\text{C}$). Метод ИФХ имеет преимущество перед другими методами, поскольку позволяет регистрировать интегральную трансформацию ОВ. Прямых аналитических методов, приемлемых для оценки диагенетической трансформации ОВ в морских осадках, немного (Dergien et al., 2023). Они достаточно трудоемки и недостаточно надежны. В процессе диагенетического преобразования ОВ в осадках происходит быстрая потеря лабильных молекул, таких как каротиноиды, декарбоксилирование жирных кислот с образованием углеводородов,

а затем происходит полимеризация жирных кислот и синтез геополимеров (Galimov, 1995, 2006). Эти процессы приводят к перераспределению компонентов ОВ между фракциями и, следовательно, к изменению изотопного состава отдельных фракций. Взаимодействие альдегидных и аминогрупп может образовывать полимерные структуры, которые способствуют образованию асфальтенов. Полярные липиды частично входят в состав бензол-метанольной фракции. Каротиноиды, глицериды и менее полярные липидные соединения концентрируются в гексан-бензольной фракции. Жирные кислоты и ароматические соединения концентрируются в бензольной фракции. Насыщенные углеводороды входят в состав гексановой фракции (Galimov, 2006; Фрид, Банникова, 1990).

Целью настоящей работы было изучение биогеохимической трансформации ОВ в донных отложениях района интенсивной эмиссии метана в море Лаптевых с использованием метода изотопно-фракционных характеристик. Это исследование расширит знания об углеродном цикле в арктических районах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Местоположение участков и отбор проб

Образцы осадков были отобраны на сиповых полях С15 и Оден в море Лаптевых с помощью бокс-кореера во время арктического рейса на борту НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2018 году. Район исследования описан в статьях (Baranov et al., 2020; Севастьянов и др., 2021). Расстояние между сиповыми полями С15 и Оден составляет около 50 км. Станция пробоотбора 5947 находилась на поле сипов С15, и использовалась в качестве фоновой. Станция пробоотбора 5953 находилась на поле сипов Оден, где наблюдалось интенсивное выделение пузырьков метана (Baranov et al., 2020). Длина колонок не превышала 50 см. Осадки, представляющие собой алевропелитовые илы (Севастьянов и др., 2021), нарезались с интервалом 3 см (300 мл). На станции 5953 были отобраны две колонки морских осадков (5953-2, 5953-3) на расстоянии нескольких метров друг от друга. На поверхности колонки ст. 5953-3 были обнаружены бактериальные маты. Расположение станций пробоотбора показано на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы донных отложений высушивали при 50 °С, затем измельчали в шаровой мельнице (размер частиц ~60 мкм). Горячую экстракцию ОВ из осадков проводили в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 часов. Отгонка растворителей полученных фракций проводилась на ротормном испарителе. Для отделения асфальтенов (А) к образцу добавляли н-пентан в 50-кратном избытке.

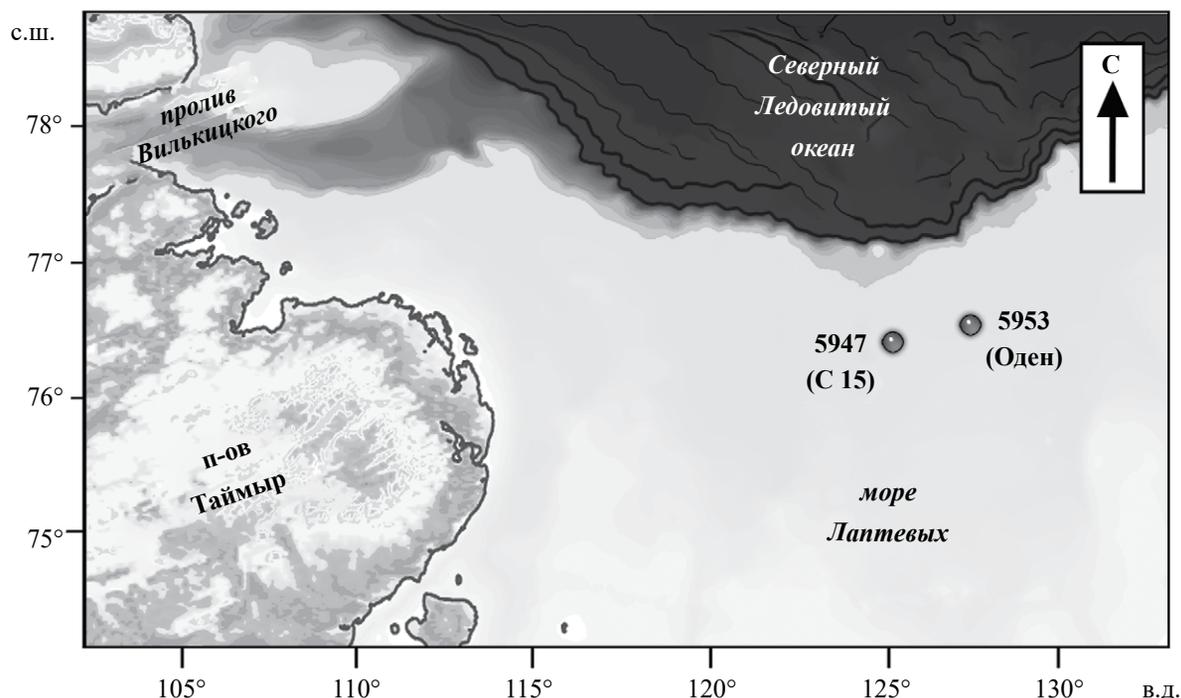


Рис. 1. Места пробоотбора донных отложений в 72-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2018 г.

После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций ОВ возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагеля АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. Были выделены неполярная гексановая фракция (Г) и три фракции возрастающей полярности — гексан-бензолная (ГБ), бензолная (Б) и бензол-метанольная (БМ). Содержание экстрагированного ОВ в осадке приводится в единицах мг/г сухого осадка.

Изотопный состав углерода экстрагированного ОВ (29 горизонтов) и его фракций (145 образцов) измеряли с помощью элементного анализатора Flash EA 1112 (Thermo Scientific, Германия), соединенного с масс-спектрометром изотопного отношения Delta Plus XP (Thermo Fisher Scientific, Германия). Температура реактора окисления составляла 1020 °С, восстановительного реактора — 650 °С. Оценка правильности измерений осуществлялась по международному стандарту масла NBS 22 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -29.7\text{‰}$). Каждый образец анализировался не менее трех раз. Стандартное отклонение анализа составляло $\pm 0.2\text{‰}$. Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины $\delta^{13}\text{C}$ относительно международного стандарта VPDB.

Кластерный анализ данных по изотопному составу углерода Б фракции проводили с использованием TIBCO STATISTICA 13. Кластеризация данных проводилась с использованием метода К-средних. Данные по содержанию фракций ОВ (мас. %) и изотопному составу углерода фракций были обработаны

по методу главных компонент (PCA) без вращения, с использованием библиотек Python (sklearn, matplotlib и т. д.). Входные данные были центрированы и нормализованы по стандартному отклонению перед применением разложения по сингулярным значениям (SVD).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ на различных горизонтах осадков показаны в табл. 1. На рис. 2–4 представлены ИФХ ОВ, построенные для разных горизонтов осадков станций 5947, 5953-2 и 5953-3. Значения $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции увеличиваются с глубиной осадка колонки станции 5953-3, уменьшаются с глубиной в колонке станции 5947, а для осадка колонки станции 5953-2 закономерности изменения $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции не выявлено. Значения $\delta^{13}\text{C}$ БМ фракции уменьшаются с увеличением глубины осадка для колонок станций 5953-3, 5947, закономерности изменения $\delta^{13}\text{C}$ БМ фракции с глубиной осадка для колонки станции 5953-2 также не выявлено. Поскольку Г фракция ОВ более подвержена микробному воздействию, чем другие фракции (Galimov, 2006), обычно значения $\delta^{13}\text{C}$ Г фракции ОВ превышают значения $\delta^{13}\text{C}$ ГБ фракции. Как видно на рис. 2, Г фракция ОВ поверхностного слоя осадка колонки станции 5953-3 была наименее затронута микробным воздействием. Значения $\delta^{13}\text{C}$ БМ фракции ОВ осадка станции 5953-3 варьировались на 7.5 ‰ от -40.2‰ до -32.7‰ . Максимальной

Таблица 1. Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ на различных горизонтах осадков

Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}},$ ‰	Фракции									
		Г		ГБ		Б		БМ		А	
		$\delta^{13}\text{C},$ ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C},$ ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C},$ ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C},$ ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C},$ ‰	мас. %
Колонка 5947											
Поверхность	-28.2	-29.3	4.21	-29.6	4.21	-27.6	7.81	-27.8	30.14	-28.4	53.63
0–3	-27.6	-29.0	9.29	-29.0	6.85	-26.9	11.01	-26.6	43.29	-28.7	29.56
3–6	-28.8	-30.0	10.51	-30.1	8.01	-27.6	10.76	-28.4	46.06	-28.8	24.66
6–9	-30.0	-31.1	10.13	-31.0	17.42	-29.5	13.21	-29.6	38.04	-29.3	21.20
9–12	-30.1	-31.4	17.47	-31.4	8.62	-31.2	10.72	-28.6	35.88	-29.9	27.31
12–15	-28.8	-29.6	19.63	-29.4	15.71	-30.5	5.44	-28.7	32.93	-27.6	26.29
15–18	-29.6	-30.8	10.58	-30.9	11.98	-30.9	4.93	-29.3	45.82	-29.2	26.69
18–21	-29.4	-30.6	22.39	-28.6	12.76	-29.9	3.34	-29.6	36.92	-28.2	24.59
21–22.5	-30.0	-30.5	25.93	-31.3	23.25	-30.8	4.48	-28.7	28.39	-29.1	17.95
Колонка 5953-2											
Поверхность	-29.3	-30.0	3.24	-31.0	2.80	-29.6	4.82	-28.9	30.73	-29.2	58.41
0–3	-29.0	-29.1	7.91	-29.3	4.02	-29.6	8.05	-28.8	40.64	-29.0	39.38
3–6	-29.7	-29.8	10.77	-30.2	3.39	-28.5	7.38	-29.8	43.24	-30.0	35.22
6–9	-29.2	-29.9	13.37	-31.1	5.85	-29.9	4.06	-28.9	36.88	-29.4	39.84
9–12	-29.6	-29.9	12.00	-30.9	5.18	-29.6	7.07	-28.6	36.38	-29.8	39.37
12–15	-29.4	-29.5	14.63	-30.1	12.55	-28.1	8.67	-29.5	41.21	-30.1	22.94
15–18	-29.4	-29.0	9.97	-29.5	21.16	-29.3	2.91	-29.1	35.57	-29.3	30.39
18–21	-29.1	-29.7	24.34	-29.3	9.10	-29.8	4.55	-28.9	30.46	-29.4	31.55
21–24	-30.1	-30.1	23.21	-30.5	17.22	-30.5	4.50	-30.5	30.10	-30.1	24.97
Колонка 5953-3											
Поверхность	-35.3	-39.6	16.61	-35.4	9.67	-33.0	9.05	-34.9	38.10	-33.5	26.57
0–3	-34.2	-34.0	8.35	-35.1	4.03	-32.5	9.93	-34.8	52.38	-33.4	25.31
3–6	-33.3	-33.3	14.85	-34.1	5.29	-33.0	6.94	-33.2	41.99	-33.5	30.93
6–9	-34.6	-34.8	12.74	-34.8	11.40	-33.9	10.13	-35.3	39.42	-33.3	26.31
9–12	-34.4	-31.2	12.90	-31.1	13.77	-34.6	5.71	-37.5	32.39	-33.8	35.23
12–15	-32.4	-29.9	18.06	-31.8	11.21	-30.5	4.18	-35.8	25.95	-31.9	40.60
15–18	-32.7	-30.5	21.83	-30.6	18.19	-30.2	9.75	-37.8	24.65	-32.2	25.58
18–21	-34.4	-31.5	8.18	-32.7	6.49	-33.0	4.64	-40.2	30.44	-31.5	50.25
21–24	-32.3	-32.9	23.55	-29.6	13.10	-30.7	4.43	-32.7	30.45	-32.7	28.47
24–27	-31.4	-28.4	10.53	-29.8	4.63	-30.4	6.74	-34.5	35.80	-30.1	42.30
27–29	-32.5	-29.8	16.84	-29.6	21.63	-29.9	9.31	-39.2	22.73	-31.4	29.49

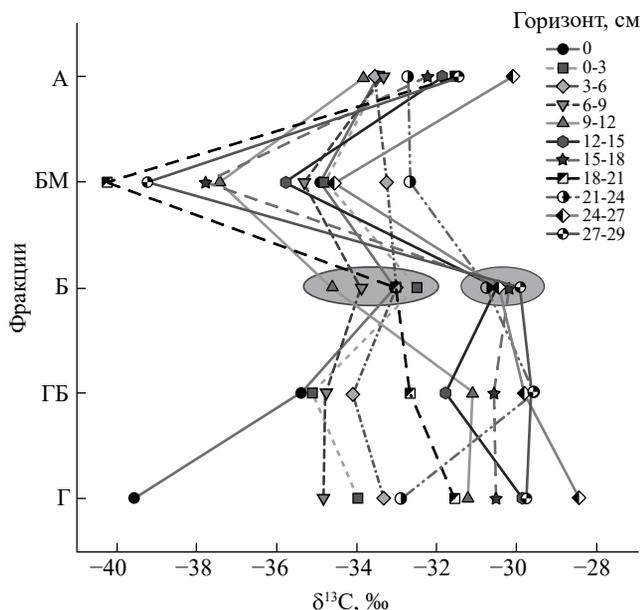


Рис. 2. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5953-3. Серыми овалами обозначены кластеры.

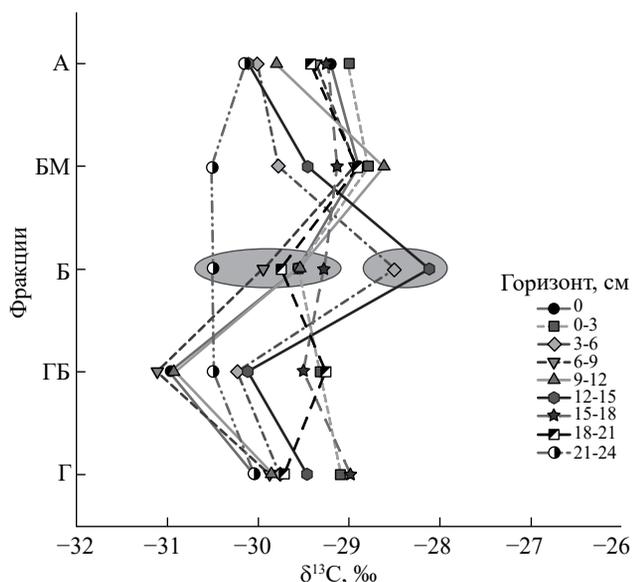


Рис. 3. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5953-2. Серыми овалами обозначены кластеры.

величины значения $\delta^{13}C$ БМ фракции достигали на горизонте 21–24 см.

Как видно из рис. 2–4, форма ИФХ ОВ меняется с глубиной осадка, отражая степень трансформации ОВ. Было показано, что ИФХ ОВ для отобранных осадков можно разделить на два кластера в соответствии со значениями $\delta^{13}C$ Б фракции ОВ (отмечены серыми областями).

Из-за восходящего потока CH_4 верхний слой осадка колонки станции 5953-3 был практически не

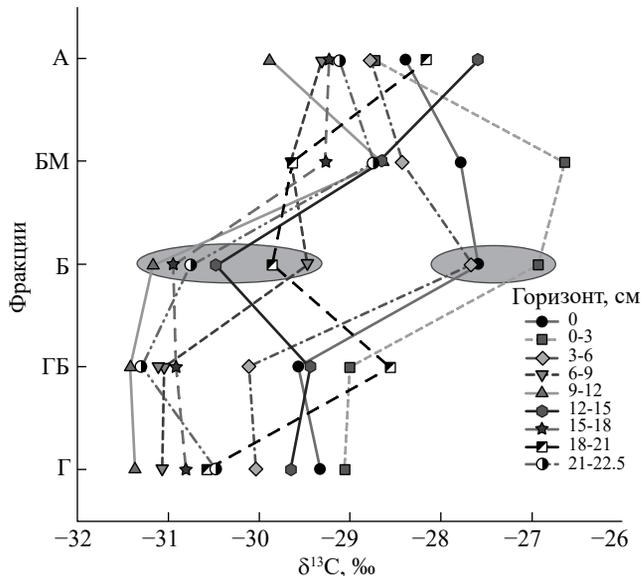


Рис. 4. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5947. Серыми овалами обозначены кластеры.

окисленным (менее 0.5 см). Концентрация CO_2 , являющегося продуктом окисления метана, увеличивалась с глубиной в 3–4 раза, как это было показано ранее в (Севастьянов и др., 2021). Основной тенденцией ИФХ ОВ осадка колонки станции 5953-2 (рис. 3) является уменьшение значений $\delta^{13}C$ от А фракции к ГБ фракции. Значения $\delta^{13}C$ Б фракции имеют максимальные значения только для горизонтов 3–6 см и 12–15 см. ИФХ ОВ станции 5947 имеют схожий тип с ИФХ осадка станции 5953-2 (рис. 4). Значения $\delta^{13}C$ Б и БМ фракции повышены для трех верхних горизонтов (0 см, 0–3 см и 3–6 см) осадка станции 5947. Значения $\delta^{13}C$ фракций ОВ изменялись не более чем на 4 ‰ для всех колонок осадков.

Вертикальные профили экстрагированного ОВ и его значения $\delta^{13}C$

Количество экстрагированного ОВ из осадков колонок 5947, 5953-2 и 5953-3 уменьшалось с глубиной (рис. 5а). На поверхности осадка количество ОВ составляло 1.29 мг/г, 0.39 мг/г и 0.71 мг/г для колонок станций 5953-3, 5953-2 и 5947, соответственно. Для всех колонок ниже горизонта 20 см количество экстрагированного ОВ было примерно одинаковым – 0.20 мг/г. Однако для колонки станции 5953-3 в диапазоне глубин 10–20 см наблюдалось необычное увеличение примерно в три раза количества ОВ по сравнению с горизонтом 9–12 см. Также значения $\delta^{13}C$ ОВ увеличивались на 2 ‰ на тех же горизонтах.

Среднее значение $\delta^{13}C$ ОВ для колонки станции 5953-3 составило $-33.4 ‰$, а для колонок станций 5953-2 и 5947 средние значения составили $-29.4 ‰$ и $-29.2 ‰$ соответственно. На рис. 5б показаны изменения в вертикальных профилях значений $\delta^{13}C$ ОВ для колонок станций 5947, 5953-2 и 5953-3.

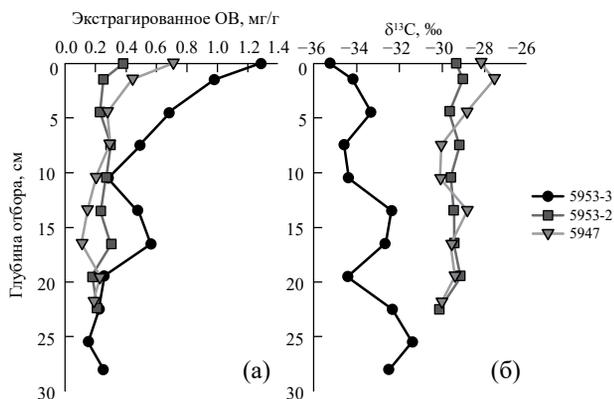


Рис. 5. Вертикальные профили содержания экстрагированного ОВ (а) и его значений $\delta^{13}\text{C}$ ОВ (б) для осадка колонок станций 5947, 5953-2 и 5953-3.

Вертикальное распределение значений $\delta^{13}\text{C}$ ОВ для колонки станции 5953-3 характеризуется более низкими значениями и иной формой кривой по сравнению с распределением $\delta^{13}\text{C}$ ОВ для колонок станций 5947 и 5953-2.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения количества кластеров, которые формируют значения $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции ОВ в морских осадках применялся кластерный анализ. Показано, что в осадке колонки станции 5953-3 формируется

два кластера с центрами -33.4‰ (глубины 0–12 см) и -30.8‰ (глубины 12–29 см); разница между центрами составила 2.6‰ (табл. 2). Первый центр кластера находился в поверхностном слое (0–12 см) морских осадков, в котором наблюдается высокая активность бактерий и архей (Savvichev et al., 2023). Второй центр кластера находился в более глубоком слое осадка 12–29 см. Таким образом, кластеры значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции ОВ в колонке станции 5953-3 располагаются в разных биогеохимических областях осадка (аэробных и анаэробных), в которых процессы трансформации ОВ протекают по-разному. При окислении метана до 85 % его углерода запасается в микробной биомассе или в экзометаболических (Pimenov et al., 2000). Также распределение УВГ указывает на специфику трансформации ОВ.

Осадок колонки 5953-3 был насыщен разнообразными газами (Севастьянов и др., 2021). Концентрация УВГ увеличивалась с глубиной осадка. В результате миграции газа из глубоких слоев концентрация насыщенных УВГ в осадке превышала концентрацию ненасыщенных УВГ. Только на глубине 12–29 см концентрации насыщенных, ненасыщенных УВГ и CO_2 достигали постоянного уровня (Севастьянов и др., 2021). Низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ ОВ (рис. 5б) указывают на то, что ОВ в осадках содержит повышенное количество микробной биомассы (Savvichev et al., 2023). Значения $\delta^{13}\text{C}$ ОВ в колонке станции 5953-3 увеличивались от -35.2‰ до -31.4‰ с возрастанием глубины осадка. Для колонок станций 5953-2

Таблица 2. Кластеризация значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции и характеристика вертикального распределения концентрации газов в осадках: $\delta^{13}\text{C}_1$ и $\delta^{13}\text{C}_2$ – центры кластеров, L – слой осадка, содержащий кластер

Колонка	Кластер 1, $\delta^{13}\text{C}_1(\text{‰})/$ L(см)	$\sigma_1^*(\text{‰})$	Кластер 2, $\delta^{13}\text{C}_2(\text{‰})/$ L(см)	$\sigma_2^*(\text{‰})$	$\Delta(\text{‰})^{**}$	Особенности распределения углеводородных газов (УВГ)****
5947 (фоновая)	$-27.4/$ (0–6)	0.7	$-30.4/$ (6–22.5)	0.4	3.0	1. С (насыщенные УВГ) > С (ненасыщенные УВГ), исключение С (C_2H_4) > С (C_2H_6) в слое 0–6 см 2. Max С (CH_4) на горизонте 8 см
5953-2 (рядом с сипом)	$-28.5/$ (3–6, 12–15)	0.4	$-29.7/$ (0–21)***	0.3	2.2	1. С (ненасыщенные УВГ) > С (насыщенные УВГ) 2. Небольшое увеличение С УВГ на горизонте (3–6) и (12–15) см; увеличение С (C_5H_{12}) на горизонте (3–6) см
5953-3 (сип)	$-33.4/$ (0–12)	0.9	$-30.8/$ (12–29)	1.1	2.6	1. С (насыщенные УВГ) > С (ненасыщенные УВГ) 2. Min С (ненасыщенные УВГ), max С (насыщенные УВГ) на горизонте 10 см

Примечания. * – стандартное отклонение; ** – $\Delta = |\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1|$; *** – интервал (0–21 см) глубин осадков, за исключением горизонтов 3–6 см, 12–15 см; **** – данные взяты из статьи (Севастьянов и др., 2021); С – концентрация УВГ.

и 5947 значения $\delta^{13}\text{C}$ ОВ были значительно выше. Было высказано предположение, что активность бактерий и архей может приводить к увеличению содержания БМ фракции и уменьшению содержания фракции А (табл. 1). Интервал глубин 12–29 см характеризовался уменьшением содержания БМ фракции и увеличением содержания А фракции (табл. 1).

Форма ИФХ ОВ колонки станции 5953-3 аналогична форме ИФХ ОВ колонки осадка станции 5602-2 в Восточно-Сибирском море на горизонте 155–157 см, который находился в зоне сульфатредукции и накопления гидротроилита (Севастьянов и др., 2019). Отмечено некоторое сходство с формой ИФХ ОВ битумоидов гидротермальных рудных ассоциаций (Фрид, Банникова, 1990). Происходило обогащение изотопного состава ^{12}C БМ фракции (за счет окисления неполярных фракций) и обогащение изотопного состава ^{13}C Б фракции (термический эффект). Также форма ИФХ ОВ колонки станции 5953-3 похожа на форму ИФХ нефтепроявления U-2, образовавшегося в гидротермальном источнике кальдеры вулкана Узон на Камчатке (Галимов и др., 2015).

В осадке колонки станции 5953-2 были выявлены два кластера значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракций с центром -29.7‰ (глубины 3–6 см, 12–15 см) и -28.5‰ (глубины 0–21 см, за исключением горизонтов 3–6 см и 12–15 см), разница между которыми составляла 2.2‰ (табл. 2). В этой колонке осадка концентрации ненасыщенных УВГ превышали концентрации насыщенных УВГ. Наибольшие концентрации насыщенных и ненасыщенных УВГ наблюдались на горизонтах 3–6 и 12–15 см (Севастьянов и др., 2021). Особенности ИФХ ОВ можно объяснить тем, что колонка 5953-2 располагалась близко к области газо-

выделения. Низкое содержание ненасыщенных УВГ в колонке станции 5953-2 по сравнению с их содержанием в колонке станции 5953-3 свидетельствует об ослабленной микробной активности в этом осадке (Севастьянов и др., 2021).

В осадке фоновой колонки 5947 также выявлены два кластера значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракций с центром -30.4‰ (глубины 0–6 см) и -27.4‰ (глубины 6–22.5 см), разница между которыми составляла 3.0‰ (табл. 2). Концентрация насыщенных УВГ превышала концентрацию ненасыщенных УВГ, как и для колонки станции 5953-3. На горизонте 8 см наблюдалась самая высокая концентрация CO_2 , а самые высокие концентрации насыщенных и ненасыщенных УВГ были обнаружены на горизонте 12 см (Севастьянов и др., 2021). Формы ИФХ ОВ для колонки станции 5953-3 в районе сипа и фоновой колонки станции 5947 принципиально различались, что свидетельствует о разных процессах диагенеза ОВ в осадках. Особенностью ИФХ ОВ колонки станции 5947 являлась закономерность $\delta^{13}\text{C}$ (Б фракция) $>$ $\delta^{13}\text{C}$ (А фракция) для слоя осадка 0–9 см и $\delta^{13}\text{C}$ (Б фракция) $<$ $\delta^{13}\text{C}$ (А фракция) для слоя осадка 9–22.5 см. На глубине от поверхности до 9 см ИФХ ОВ имела серповидную форму, что также характерно для неокомских отложений Западной Сибири. Такая форма ИФХ свидетельствует о незрелости ОВ в этом слое (Фрид, Банникова, 1990).

Анализ фракционного состава и изотопного состава углерода фракций с помощью PCA подтвердил разделение на кластеры различных слоев изученных морских осадков. PCA фракционного состава ОВ (рис. 6а) позволил выделить глубокие горизонты, характеризующиеся повышенным содержанием Г и ГБ фракций и поверхностные горизонты, харак-

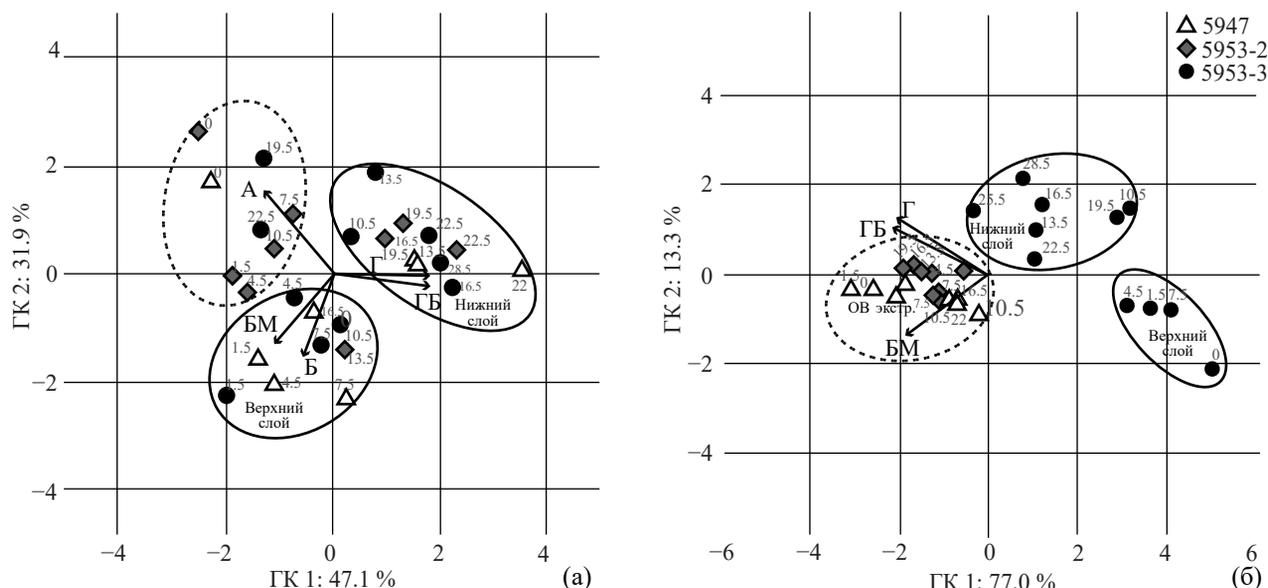


Рис. 6. Результаты PCA фракций ОВ осадков станций 5947, 5953-2, 5953-3: (а) по содержанию фракций; (б) по изотопному составу углерода.

теризующиеся большим содержанием Б и БМ фракций. РСА изотопного состава углерода фракций ОВ (рис. 6б) позволил идентифицировать ОВ поверхностных слоев осадка станции 5953-3, характеризующиеся выраженным обогащением А и Б фракций изотопом ^{13}C , но более легким составом БМ фракции, и ОВ глубоких слоев, отличающиеся от верхних слоев обогащением БМ фракции изотопом ^{12}C и соответствующим обогащением Г и ГБ фракций изотопом ^{13}C .

Чтобы показать фракционирование изотопов углерода в процессе диагенеза ОВ, были построены усредненные ИФХ ОВ для трех колонок осадка (рис. 7).

Видно, что ИФХ ОВ для сиповой колонки станции 5953-3, для фоновой колонки станции 5947 и для колонки станции 5953-3, расположенной вблизи сиповой колонки 5953-3, отличаются друг от друга в результате разных процессов преобразования ОВ. В частности, А фракция колонки станции 5953-3 деградирует, и, соответственно, значения $\delta^{13}\text{C}$ увеличиваются с глубиной. А фракция теряет изотопно-легкие структуры, которые переходят в БМ фракцию. Это вызывает увеличение концентрации ^{12}C во фракции БМ (рис. 7). Как показано на рис. 7, на глубинах осадка более 12 см для колонок станций 5953-3, 5953-2 и 5947 значения $\delta^{13}\text{C}$ Б, ГБ и Г фракций приближаются друг к другу. Это указывает на сходство процессов преобразования ОВ в глубоких слоях осадка. Хорошо видно (рис. 2–4, табл. 2), что для Б фракции значения $\delta^{13}\text{C}$ для поверхностных и глубинных кластеров различаются.

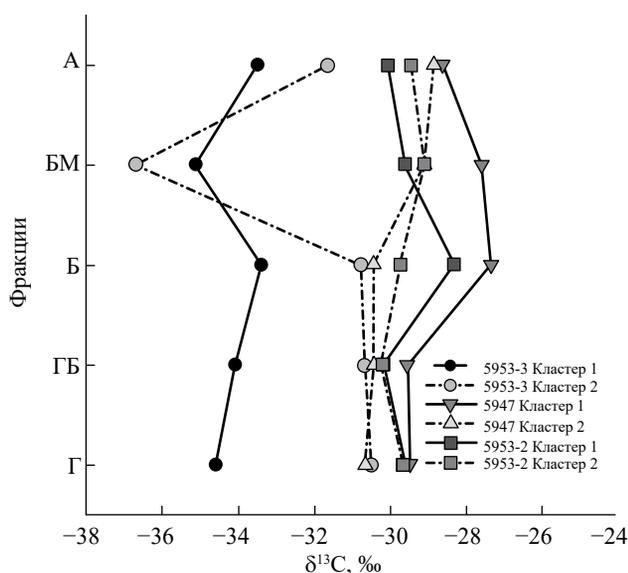


Рис. 7. Усредненные ИФХ ОВ для осадка колонок станций 5947, 5953-2, 5953-3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе восходящей миграции газа в области сипов моря Лаптевых в осадке формируются два кластера значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции ОВ. Центр первого кластера значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракции располагался в поверхностном слое (≈ 10 см) морских осадков, где обычно происходит интенсивная микробная деятельность. Центр второго кластера значений $\delta^{13}\text{C}$ Б фракций ОВ располагался в более глубоком слое осадков. Разница между центрами кластеров составляла 2–3 ‰. Наличие двух областей с различными биогеохимическими и микробными процессами дает представление о трансформации ОВ в осадке. Значительно более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ БМ фракции, чем значения $\delta^{13}\text{C}$ А фракции, также связаны с трансформацией ОВ при восходящем потоке газа через осадок и накоплением бактериальной массы. Было показано, что ИФХ ОВ заметно изменяются с увеличением глубины. Форма ИФХ ОВ дает представление о диагнетических процессах трансформации ОВ в морских осадках.

Авторы благодарят капитана и экипаж НИС “Академик Мстислав Келдыш” за содействие в проведении экспедиции. Особую благодарность авторы выражают руководителю экспедиции М.В. Флинту и анонимным рецензентам и научному редактору статьи Е.О. Дубининой за подробные комментарии.

Работа поддержана Российским научным фондом № 23-27-00296.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов Б.В., Лобковский Л.И., Дозорова К.А., Цуканов Н.В. (2019) Система разломов, контролирующая метановые сипы на шельфе моря Лаптевых. *Доклады Академии наук*. **486**(3), 354–358. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863354-358>
- Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. (2), 183–195.
- Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresyppkin V.I., Charkin A.N. (2008) Composition and genesis of the organic matter in the bottom sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46**(2), 156–167. <https://doi.org/10.1134/S0016702908020055>
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия*. (12), 1059–1068.
- Galimov E.M., Sevastyanov V.S., Karpov G.A., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N. (2015) Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the

- Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53**(12), 1019–1027. <https://doi.org/10.1134/S0016702915120046>
- Гринько А.А., Гончаров И.В., Шахова Н.Е., Густафссон О., Обласов Н.В., Романкевич Е.А., Зарубин А.Г., Кашапов Р.С., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П., Черных Д.В. (2020) Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана. *Геология и геофизика*. **61**(4), 560–585.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В. (2010) Геохимия органического вещества донных отложений Центрально-Арктических поднятий Северного Ледовитого океана. *Геология и геофизика*. **51**(1), 113–125.
- Севастьянов В.С., Федулов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Душенко Н.В., Наймушин С.Г., Стенников А.В., Кривенко А.П. (2019) Изотопно-геохимические исследования органического вещества морских осадков от дельты реки Индигирки до границы постоянных льдов в Восточно-Сибирском море. *Геохимия*. **64**(5), 451–459.
- Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Dushenko N.V., Naimushin S.G., Stennikov A.V., Krivenko A.P. (2019) Isotopic and geochemical study of organic matter in marine sediments from the Indigirka delta to the ice shelf border of the East-Siberian Sea. *Geochem. Int.* **57**(5), 489–498. <https://doi.org/10.1134/S0016702919050100>
- Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Стенников А.В., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Кривенко А.П. (2021) Особенности распределения газов в верхнем слое осадков в системе континентальный шельф моря Лаптевых – Ледовитый океан. *Океанология*. **61** (4), 472–487.
- Фрид А.М., Банникова Л.А. (1990) Влияние термического и окислительного воздействия на изотопный состав углерода фракций органического вещества (по экспериментальным данным). *Геохимия*. (6), 771–782.
- Frid A.M., Bannikova L.A. (1991) Effects of heat and oxidation on the carbon-isotope composition of organic-matter fractions. *Geochem. Int.* **28**, 1–11.
- Baranov B., Galkin S., Vedenin A., Dozorova K., Gebruk A., Flint M. (2020) Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna. *Geo-Mar. Lett.* **40**, 541–557. <https://doi.org/10.1007/s00367-020-00655-7>
- Bindoff N.L., Cheung W.W.L., Kairo J.G. (2022) Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities. *The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Ed. by Portner H.-O., Roberts D.C., Masson-Delmotte V., Zhai P.) Cambridge University Press, Cambridge, 447–588. <https://doi.org/10.1017/9781009157964.007>
- Cheng L., Abraham J., Trenberth K.E., Fasullo J., Boyer T., Mann M.E., Zhu J., Wang F., Locarnini R., Li Y., Zhang B., Yu F., Wan L., Chen X., Feng L., Song X., Liu Y., Reseghetti F., Simoncelli S., Gouretski V., Chen G., Mishonov A., Reagan J., Li G. (2023) Another year of record heat for the oceans. *Adv. Atmos. Sci.* **40**, 963–974. <https://doi.org/10.1007/s00376-023-2385-2>
- Chuang M., Riedinger N., Mogollyn J.M., Jorgensen B.B. (2018) Global diffusive fluxes of methane in marine sediments. *Nature Geosci.* **11**, 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0122-8>
- Chuang P.-C., Yang T.F., Wallmann K., Matsumoto R., Hu C.-Y., Chen H.-W., Lin S., Sun C.-H., Li H.-C., Wang Y., Dale A.W. (2019) Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **246**, 138–155. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.003>
- Derrien M., Jeanneau L., Jarde E., Hur J., Kim S. (2023) Exploration of changes in the chemical composition of sedimentary organic matter and the underlying processes during biodegradation through advanced analytical techniques. *Environ. Chem.* **20**, 212–225. <https://doi.org/10.1071/EN23083>
- Douglas P.M.J., Stolper D.A., Smith D.A., Walter Anthony K.M., Paull C.K., Dallimore S., Wik M., Crill P.M., Winterdahl M., Eiler J.M., Sessions A.L. (2016) Diverse origins of Arctic and Subarctic methane point source emissions identified with multiply-substituted isotopologues. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **188**, 163–188. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.031>
- Drachev S.S., Savostin L.A., Grochev V.G., Bruni I.E. (1998) Structure and geology of the continental shelf of the Laptev Sea, Eastern Russian Arctic. *Tectonophysics*. **298**, 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00159-0)
- Galimov E.M. (1995) Fractionation of carbon isotopes on the way from living to fossil organic matter. *Stable isotopes in the biosphere* (Ed. by E. Wada, T. Yoneyama, M. Minagawa, T. Ando, B.D. Fry) Kyoto university press, Japan, 133–170.
- Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Org. Geochem.* **37**, 1200–1262. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
- Knies J., Nowacyk N., Muller C., Vogt C., Stein R. (2000) A multiproxy approach to reconstruct the environmental changes along the Eurasian continental margin over the last 150 000 years. *Mar. Geol.* **163**, 317–344. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00106-1)
- Kravchishina M.D., Lein A.Yu., Flint M.V., Baranov B.V., Miroshnikov A.Yu., Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savichev A.S. (2021) Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea shelf. *Front. Mar. Sci.* **8**, 690304. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.690304>
- Kvamme B., Vasilev A. (2023) Danube Fan and Nyegga – the largest contrast European gas hydrate deposits for CO₂ storing and CH₄ and H₂ production. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **130**, 104014. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.104014>

- Lein A.Yu., Pimenov N.V., Galchenko V.F. (1997) Bacterial chemosynthesis and methanotrophy in the Manus and Lau basins ecosystems. *Mar. Geol.* **142**, 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(97\)00040-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00040-6)
- Liu J., Liu Q., Zhu D., Meng Q., Huang X. (2019) The function and impact of deep fluid on the organic matter during the hydrogeneration and evolution process. *Nat. Gas Geosci.* **4**, 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2019.07.002>
- Meister P., Reyes C. (2019) The carbon-isotope record of the sub-seafloor biosphere. *Geosciences* **9**, 507. <https://doi.org/10.3390/geosciences9120507>
- Miller G.H., Brigham-Grette J., Alley R.B., Anderson L., Bauch H.A., Douglas M.S.V., Edwards M.E., Elias S.A., Finney B.P., Fitzpatrick J.J., Funder S.V., Herbert T.D., Hinzman L.D., Kaufman D.S., MacDonald G.M., Polyak L., Robock A., Serreze M.C., Smol J.P., Spielhagen R., White J.W.C., Wolfe A.P., Wolff E.W. (2010) Temperature and precipitation history of the Arctic. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1679–1715. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.03.001>
- Morimoto S., Goto D., Murayama S., Fujita R., Tohjima Y., Ishidoya S., Machida T., Inai Y., Patra P.K., Maksyutov S., Ito A., Aoki S. (2021) Spatio-temporal variations of the atmospheric greenhouse gases and their sources and sinks in the Arctic region. *Polar Sci.* **27**, 100553. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2020.100553>
- Pankratova N.V., Belikov I.B., Kopeikin V.M., Skorokhod A.I., Shtabkin Yu.A., Malafeev G.V., Flint M.V. (2020) Concentration and isotopic composition of methane, associated gases, and black carbon over Russian Arctic seas (shipborne measurements). *Mar. Chem.* **60**, 593–602. <https://doi.org/10.1134/S0001437020050197>
- Peng W., Zhang L., Tumiati S., Brovarone A.V., Hu H., Cai Y., Shen T. (2021) Abiotic methane generation through reduction of serpentinite-hosted dolomite: Implications for carbon mobility in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **311**, 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.033>
- Pimenov N.V., Savvichev A.S., Rusanov I.I., Lein A.Yu., Ivanov M.V. (2000) Microbiological processes of the carbon and sulfur cycles at cold methane seeps of the North Atlantic. *Microbiology.* **69**, 709–721. <https://doi.org/10.1023/A:1026666527034>
- Savvichev A.S., Rusanov I.I., Kadnikov V.V., Beletsky A.V., Zakcharova E.E., Samylina O.S., Sigalevich P.A., Semiletov I.P., Ravin N.V., Pimenov N.V. (2023) Biogeochemical activity of methane-related microbial communities in bottom sediments of cold seeps of the Laptev Sea. *Microorganisms.* **11**, 250. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11020250>
- Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. (2015) The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **373**, 20140451. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0451>
- Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M., Schmidt G.A., Unger N., Bauer S.E. (2009) Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science.* **326**, 716–718. <https://doi.org/10.1126/science.1174760>
- Sparkes R.B., Selver A.D., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Haghypour N., Wacker L., Eglinton T.I., Talbot H.M., van Dongen B.E. (2016) Macromolecular composition of terrestrial and marine organic matter in sediments across the East Siberian Arctic shelf. *The Cryosphere.* **10**, 2485–2500. <https://doi.org/10.5194/tc-10-2485-2016>
- Stein R., Boucsein B., Fahl K., Garcia de Oteyza T., Knies J., Niessen F. (2001) Accumulation of particulate organic carbon at the Eurasian continental margin during late Quaternary times: controlling mechanisms and paleoenvironmental significance. *Glob. Planet. Change.* **31**, 87–104. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(01\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00114-X)
- Vetrov A.A., Romankevich E.A. (2004) Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06208-1>
- Yu M., Eglinton T.I., Haghypour N., Montlucon D.B., Wacker L., Hou P., Ding Y., Zhao M. (2021) Contrasting fates of terrestrial organic carbon pools in marginal sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **309**, 16–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.06.018>

CARBON ISOTOPE TUPE-CURVES OF ORGANIC MATTER IN SEDIMENTS OF THE LAPTEV SEA (SEEP AREA)

© 2025 V. S. Sevastyanov^{a, *}, V. Yu. Fedulova^a, O. V. Kuznetsova^a, N. V. Dushenko^a,
V. S. Fedulov^a, A. E. Bazhanova^b

^a*Vernadsky institute of geochemistry and analytical chemistry, Russian Academy of Sciences,
Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia*

^b*Center for petroleum science and engineering (CPSE), Skolkovo institute of science and technology (Skoltech),
Bolshoy Boulevard (Skolkovo innovation center), 30, bld. 1, Moscow, 121205 Russia*

**e-mail: vsev@geokhi.ru*

Received March 26, 2024; revised October 3, 2024; accepted October 26, 2024

Organic carbon content combined with organic carbon isotope composition have been applied for the study of organic matter transformation in marine sediments during upward gas migration at seep areas of the Laptev Sea. Organic matter extracted from marine sediments was separated into five fractions (hexane, hexane-benzene, benzene, benzene-methanol, asphaltenes) using solvents of increasing polarity. It has been shown that in the seep the destruction of asphaltenes fractions leads to enrichment of benzene-methanol fraction by isotope-light components. $\delta^{13}\text{C}$ values of benzene-methanol fractions were much lower than $\delta^{13}\text{C}$ values of asphaltenes fractions and were associated with the accumulation of bacterial biomass in the sediments core through which the upward methane flow was passed. The organic matter of seep area sediment cores can be classified by two clusters, according to $\delta^{13}\text{C}$ values of benzene fractions of organic matter. The first cluster center was in the surface layer (about 10 cm) of marine sediments. The second cluster center was in a deeper sediment layer. The difference in carbon isotope composition between the cluster centers was 2–3 ‰. The use of carbon isotope type-curves for different horizons of a sediment core has enabled a better understanding of the biological effects related to upward gas migration in seep areas of the Arctic Seas.

Keywords: Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Geochemistry, Geology, Palaeoceanography, Sedimentology

УДК: 554.0

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ СУБДУЦИРУЮЩЕЙ ПЛИТЫ

© 2025 г. Д. А. Бушнев

*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия
e-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 08.11.2024 г.

Принята к публикации 19.11.2024 г.

На основании опубликованных данных об оценке температуры поверхности субдуцирующей плиты и скорости ее погружения, а также кинетического спектра аквагенного органического вещества проведено расчетное моделирование кинетики образования углеводородов в осадочном чехле субдуцирующей плиты. Показано, что наступление пика главной фазы нефтеобразования (ГФН) в условиях субдукции происходит на глубинах 12.6–23.2 км, при температурах 147.6–179.4 °С и требует 0.1–6.4 млн лет. Разброс оценок глубин, температур и времени достижения пика главной фазы нефтеобразования определяется вариативностью угла и скорости субдукции, а также температурного градиента в опубликованных моделях. Оценка глубин и температур для образования углеводородов в осадочном чехле субдуцирующей плиты выше, чем для обстановок осадочных бассейнов кайнозоя, мезозоя и палеозоя, а интервал времени, требуемый для нефтеобразования – короче. Можно предполагать, что формирование скоплений жидких углеводородов, образованных органическим веществом осадочной оболочки субдуцирующей плиты маловероятно, при этом есть определенные перспективы для формирования залежей сухого газа.

Ключевые слова: кинетика нефтеобразования, углеводороды зоны субдукции

DOI: 10.31857/S0016752525030059, **EDN:** FXTPTQ

ВВЕДЕНИЕ

Активные континентальные окраины обла- дают определенными ресурсами углеводородов. Эти ресурсы преимущественно сосредоточены в преддуговых бассейнах, аккреционных при- змах зон субдукции, в пределах этих же бассейнов развиты и нефтегазоматеринские толщи (Hessler, Sharman, 2018). Несколько примеров таких бас- сейнов. Наибольшей накопленной добычей и запасами обладает бассейн Залива Кука (Аля- ска, США; LePain et al., 2013). Нефтематерин- ские породы этого бассейна имеют среднеюрский и позднекайнозойский возраст и представлены морскими глинами (Stanley et al., 2011). Бассейн Талара (Перу) также характеризуется высокой на- копленной добычей нефти и газа, запасами и ре- сурсами (Higley, 2004). Бассейн выполнен осадоч- ными отложениями мелового возраста и моложе, а нефтематеринские породы встречаются здесь на разных стратиграфических уровнях (Fildani, 2005). Бассейн Сакраменто (Калифорния, США)

также имеет значительную накопленную добычу углеводородного сырья, его ресурсы в основном выработаны (Scheirer et al., 2006). Ресурсы угле- водородов всех трех рассмотренных бассейнов сформировались при термическом созревании органического вещества нефтематеринских по- род их осадочного наполнения.

В зонах субдукции присутствует потенциаль- ный источник углеводородов, не входящий в со- став соответствующих бассейнов – органическое вещество осадочного чехла субдуцирующей пли- ты. Некоторые авторы указывают на значитель- ную роль этого органического вещества в общем объеме генерации нефти и газа Мира (Сорохтин, Ушаков, 2002). Для ряда зон субдукции имеют- ся свидетельства поступления в поверхностные горизонты газов, образованных органическим веществом осадков субдуцирующей плиты (Suzu- ki et al., 2024; Moretti et al., 2023).

Развитие методик лабораторного моде- лирования геологических процессов в виде

термического эксперимента привели к росту возможностей изучения геологических процессов, не доступных непосредственному наблюдению (Ungerer, Pelet, 1987; Espitalie et al., 1993; Behar et al., 1997; Vandembroucke et al., 1999; Кашапов и др., 2019; Leushina et al., 2021; Савостин и др., 2023). Одной из впечатляющих возможностей применения современных методов исследования ископаемого органического вещества (ОВ) является моделирование процессов нефтегазообразования в геологической среде путем расчетов, по данным получаемых в лаборатории кинетических характеристик (Tissot, Espitalie, 1975; Behar et al., 1997; Кашапов и др., 2019; Савостин и др., 2023). Бассейновое моделирование является неотъемлемой частью региональных работ на нефть и газ в пределах нефтегазоносных бассейнов (Бурштейн и др., 2024). Условия погружения и, соответственно, прогрева органического вещества осадочного чехла субдуцирующей плиты в значительной мере отличны от условий прогрева осадочных пород и их ОВ в седиментационных бассейнах. Прежде всего, по скорости погружения и температурному градиенту. Целью работы является оценка условий генерации углеводородов органическим веществом осадочного чехла субдуцирующей плиты, сопоставление пространственно-временных характеристик главной зоны нефтеобразования для органического вещества субдуцирующей плиты и органического вещества осадочных бассейнов кайнозойского, мезозойского и палеозойского возраста.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основой для расчетов динамики образования углеводородов органическим веществом осадочных пород являются уравнения химической кинетики. Считается (Tissot et al., 1987; Burnham, 2017; Кашапов и др., 2019), что модель параллельных химических реакций первого порядка в сочетании с уравнением Аррениуса для описания температурной зависимости константы скорости реакций удачно описывает процесс образования углеводородов.

Уравнение для скорости реакции первого порядка имеет вид:

$$-dC / dt = kC, \quad (1)$$

где C – концентрация реагента, t – время, k – константа скорости химической реакции. Из уравнения (1) видно, что скорость реакции пропорциональна концентрации исходного вещества и константе скорости реакции, которая определяется уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_a / RT), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Отсюда следует, что при постоянной температуре:

$$C(t) = C_0 \exp(-A \exp(-E_a / RT)t), \quad (3)$$

а при неизотермическом режиме ($T = f(t)$):

$$C(t) = C_0 \exp\left(-A \int_{t=0}^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) dt\right). \quad (4)$$

В условиях погружения осадочной породы температурный режим неизотермичен, кинетические расчеты должны выполняться с условием наличия зависимости $T(t)$. Согласно принятым моделям, генерация нефтяных и газовых углеводородов ОВ происходит благодаря протеканию большого числа параллельных реакций. Набор (спектр) значений энергий активации этих реакций может быть дискретным (чаще всего с шагом 1 или 2 ккал/моль), либо иметь вид непрерывной функции (Напбаба et al., 1968; Галимов, 1974; Поляков, Галимов, 1992; Бурштейн и др., 2024). Образование углеводородов можно представить, суммируя выходы их псевдокомпонентов, характеризующихся различными значениями E_i . Расчеты реализации углеводородного потенциала при условии повышения температуры проводились численно, методом прямоугольников, по уравнению (5):

$$V(T_j) = \sum_{i=1}^n a_i \left(V_0 - \sum_{j=1}^{j-1} V(T_j, t) \times \left(1 - \exp\left(-A \exp\left(-\frac{E_i}{RT_j}\right) \Delta t\right) \right) \right), \quad (5)$$

где a_i – доля генерационного потенциала углеводородов, приходящаяся на псевдокомпонент с энергией активации – E_i , V_0 – максимально возможный выход суммы углеводородов (100 %), j – номер шага дискретности. Зависимости температуры от глубины для поверхности субдуцирующей плиты рассмотрены ниже (табл. 1), а интервал времени для шага дискретности по глубине был выражен следующим образом:

$$\Delta t = \Delta Z / V_Z, \quad (6)$$

где ΔZ – дискретность отсчета глубины, а V_Z – вертикальная скорость погружения. Пробные расчеты с шагом дискретности равным 800, 400, 200, 40 и 20 м показали, что уменьшение

Таблица 1. Температурные модели для поверхности субдуцирующей плиты по опубликованным данным

№	Аппроксимирующее уравнение	Угол субдукции, °	Скорость субдукции, см/год	Скорость погружения, см/год	Литературный источник
1	$T = 1.06 \times 10^{-3}Z^3 - 0.114Z^2 + 10.549Z$	15	1	0.26	van Keken et al., 2019
2	$T = 1.36 \times 10^{-4}Z^3 + 4.31 \times 10^{-2}Z^2 + 6.146Z$	25	10	4.23	van Keken et al., 2019
3	$T = 6.5 \times 10^{-5}Z^3 - 2.73 \times 10^{-2}Z^2 + 10.247Z$	45	6	4.24	Кирдяшкин, Кирдяшкин, 2023
4	$T = 1.87 \times 10^{-3}Z^3 - 0.106Z^2 + 15.323Z$	60	15	12.99	Gerya et al., 2002

интервала дискретности ниже 40 м не привносит существенных изменений в результаты определения глубины достижения максимальной скорости генерации углеводородов.

В качестве начального распределения ОВ по псевдокомпонентам было использовано его распределение в малообразованном доманиковом горючем сланце, отобранном в естественном обнажении р. Чуть, близ ее устья, рядом с поселком Водный, Ухтинский район, Республика Коми, Тимано-Печорская провинция (рис. 1, образец Чуть-устье; Бушнев и др., 2013; Бушнев и др., 2019). Исследования кинетики выхода суммы всех углеводородов по методу Rock-Eval выполнены к.х.н. А.Г. Калмыковым (геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) с использованием пиролизера Hawk. Расчет распределения образующихся в ходе пиролиза псевдоком-

понентов с шагом ΔE_a 1 ккал/моль проводили с использованием математического обеспечения, прилагающегося к пиролизеру Hawk (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование образования углеводородов при погружении нефтегазоматеринской толщи основывается на знании температурной истории породы, которая для осадочного бассейна рассчитывается в соответствии с кривой погружения и температурным градиентом. Также выполняется корректировка температурной истории, например, в результате размывов отложений, в соответствии с замерами отражательной способности витринита в породах изучаемого разреза (Tissot et al., 1987; Галушкин, 2007).

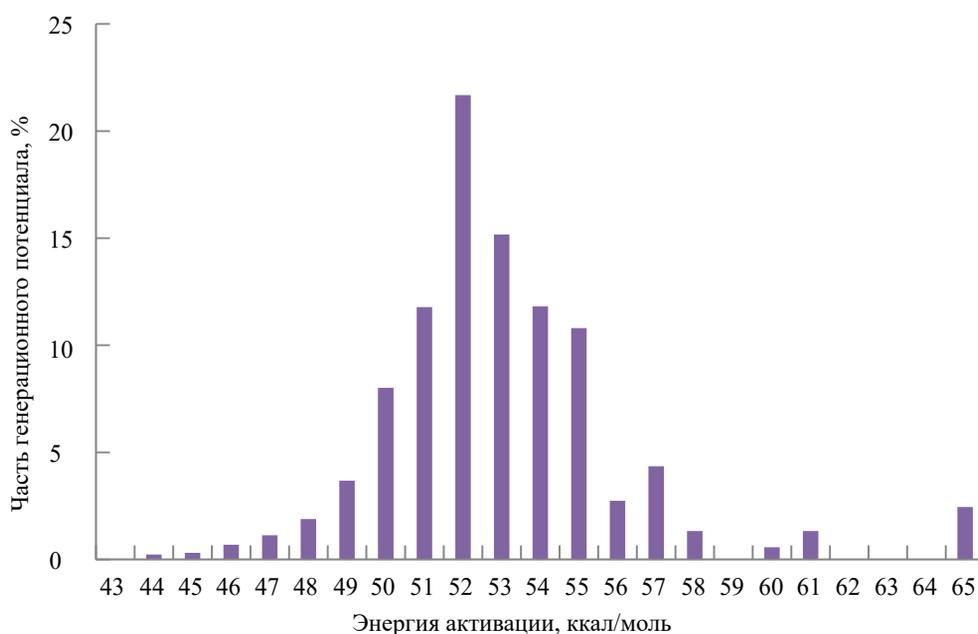


Рис. 1. Распределение по псевдокомпонентам углеводородного потенциала незрелого доманикового сланца из обнажения по р. Чуть (Ухтинский р-н, Тимано-Печорская провинция) при частотном факторе равном $1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

Погружение субдуцирующей плиты происходит со скоростью, поддающейся непосредственному измерению. Данные по значительному количеству зон субдукции приведены в работе (Jarrard, 1986). Температурному режиму зон субдукции посвящено очень большое число работ, опубликованных в разные годы. В ряде случаев авторы работ иллюстрируют выполненные ими расчеты температурного поля зоны субдукции в виде полей изотерм, эти результаты затруднительно перевести в температурную историю отложения. В ряде работ, посвященных зонам субдукции, приведены графики зависимости температуры от глубины (или давления), характерные для верхней поверхности субдуцирующей плиты (van Keken et al., 2019) с указанием на угол субдукции и скорость субдуцирующей плиты. Соответствующие материалы оцифрованы в области небольших глубин (максимум до 50 км) и для удобства расчетов представлены в виде аппроксимирующих полиномов третьей степени (табл. 1). Из таблицы следует, что рассмотренные модели охватывают широкий диапазон скоростей и углов субдукции, примерно соответствующий диапазону этих характеристик для изученных зон субдукции Мира (Jarrard, 1986). Сами температурные зависимости, математическое моделирование условий зон субдукции в разных режимах погружения и при различных начальных условиях не являются предметом настоящего исследования и принимаются в опубликованном виде (табл. 1).

Близкоповерхностные – холодные слои осадочного чехла океанической плиты будут “содраны” при субдукции и останутся в составе аккреционной призмы, а увлечены в погружение будут более глуболежащие слои. Опубликованные данные о величине осадочного слоя для ряда субдуцирующих плит Мира и о толщине осадков, увлекаемых субдуцирующей плитой в погружение, приведены в работе (Syracuse et al., 2010). Из материалов данного исследования следует, что разброс как толщин осадочных отложений зон субдукции, так и толщин, срезаемых при субдукции отложений, очень велик. Кроме состава органического вещества, масштаб образования углеводородов определяется содержанием органического вещества в породе и ее объемом. Примеры зон субдукции со значительными толщинами осадочных пород, увлекаемых погружающейся плитой следующие: Чилийская, где из 2 км осадочного чехла океанической плиты погружается 1.3 км, Северо-Суматранская, где субдуцирует 1.4 км осадочной оболочки из первоначальных 2.5 км (Syracuse et al., 2010). Для основного числа других зон субдукции характерны меньшие толщины погружающихся осадочных пород. Установлено, что при мощности осадочной толщи океанической плиты 2 и более км ее температурный градиент в среднем составляет 25 °С/км (Kolawole, Evenick,

2023). При этом моделирование прогрева поверхности субдуцирующей плиты обычно выполняется из начальной температуры 0 °С (Gerya et al., 2002; Perchuk et al., 2019) либо близкой к таковой (Кирдяшкин, Кирдяшкин, 2023). Таким образом, начальная температура осадочных пород субдуцирующей плиты может быть несколько выше, чем обычно принимаемая в расчетах температурного моделирования для зон субдукции.

Для оценки влияния условий зоны субдукции на реализацию углеводородного потенциала органическим веществом осадочной оболочки субдуцирующей плиты были проведены расчеты для ряда вариантов температурного режима субдуцирующей плиты (табл. 1), результаты расчетов приведены (табл. 2, рис. 2).

Из представленных результатов следует, что расчеты по всем использованным моделям погружения и прогрева, взятым из результатов моделирования температуры поверхности субдуцирующей плиты, привели к значительным глубинам расположения главной зоны нефтеобразования, а также весьма короткому времени ее достижения. Из всех моделей наименьшая глубина достижения максимальной скорости образования углеводородов составляет 12.6 км, а наибольшая – 23.2 км. Время наступления пика главной фазы нефтеобразования (ГФН) варьирует еще более широко: 0.1–6.37 млн лет.

Сравнение результатов табл. 2 показывает, что модели 1 и 3 характеризуются наиболее близкими между собой значениями среднего температурного градиента. При этом скорость погружения в первой модели существенно ниже, чем в третьей: 0.26 и 4.24 см/год соответственно. При близком значении среднего температурного градиента время достижения пика главной фазы нефтеобразования определяется скоростью погружения. Снижение скорости погружения с 4.24 до 0.26 см/год приводит к увеличению времени пика ГФН с 0.41 до 6.37 млн лет, при этом существенно более низкая скорость прогрева приводит к понижению температуры главной зоны нефтеобразования.

Результаты расчетов по моделям прогрева 2 и 3 (табл. 1, 2) интересно сравнить между собой, так как в них заложены практически одинаковые скорости погружения пород – 4.23 и 4.24 см/год соответственно. У них заметно отличаются температурные градиенты, и, соответственно, скорость прогрева органического вещества до наступления пика ГФН. Вполне ожидаемо, что в этой паре меньший температурный градиент в модели 2 приводит к тому, что максимальная скорость образования углеводородов достигается в случае второй модели на большей глубине по сравнению с третьей. А также, на достижение пика ГФН затрачивается больше времени при меньшем

Таблица 2. Результаты расчетов температуры, глубины и времени достижения главной зоны нефтеобразования в различных моделях прогрева для поверхности субдуцирующей плиты

Этап генерации	Глубина, км	Температура, °С	EASY%Ro*	Время, млн лет	Средняя скорость прогрева, °С/млн лет	Средний температурный градиент, °С/км
Модель № 1, табл. 1 (van Keken et al., 2019)						
10 % генерации	13.5	124.1	0.643	5.21	—	—
Пик генерации	16.5	147.6	0.807	6.37	23.18	8.95
90 % генерации	20.8	179.3	1.259	8.02	—	—
Модель № 2, табл. 1 (van Keken et al., 2019)						
10 % генерации	20.0	141.6	0.639	0.47	—	—
Пик генерации	23.2	167.8	0.808	0.55	305.09	7.23
90 % генерации	27.1	201.1	1.247	0.64	—	—
Модель № 3, табл. 1 (Кирдяшкин, Кирдяшкин, 2023)						
10 % генерации	14.5	142.9	0.639	0.34	—	—
Пик генерации	17.2	168.5	0.806	0.41	410.98	9.79
90 % генерации	20.8	201.9	1.253	0.49	—	—
Модель № 4, табл. 1 (Gerya et al., 2002)						
10 % генерации	10.6	152.7	0.635	0.08	—	—
Пик генерации	12.6	179.4	0.803	0.10	1794	14.24
90 % генерации	15.1	213.3	1.242	0.12	—	—

* EASY%Ro – расчетный эквивалент величины отражательной способности витринита, вычисление данной величины выполняется согласно (Sweeney, Burnham, 1990).

температурном градиенте и одинаковой скорости погружения.

Модель 4 характеризуется максимальным температурным градиентом и самой высокой скоростью погружения. Результаты моделирования по данным четвертой модели показывают и минимальное время достижения осадочной породой главной зоны нефтеобразования и одновременно минимальное время, необходимое для этого. Кроме того, расчеты по модели 4, табл. 1 дают и самую высокую оценку температуры пика ГФН.

Обобщая выполненный анализ результатов расчетов положения главной зоны нефтеобразования в разрезе и времени достижения пика ГФН для ОВ осадочных отложений субдуцирующей плиты, можно сказать следующее. Повышение средней скорости прогрева отложений приводит к повышению температуры достижения пика ГФН. Снижение скорости погружения пород ведет к увеличению времени, необходимого для достижения главной зоны нефтеобразования. В целом, органическое вещество в условиях субдукции образует нефтяные углеводороды при значительных температурах, на больших глубинах и за короткие промежутки времени.

Для сравнения полученных для различных моделей прогрева органического вещества в зоне субдукции аналогичные расчеты были выполнены для осадочных бассейнов различного возраста. В качестве нефтематеринских толщ были условно приняты кайнозойская майкопская толща (Gavrilov et al., 2017; Бушнев, Бурдельная, 2001), мезозойская баженовская толща (Конторович и др., 2013; Бушнев и др., 2018) и палеозойская доманиковская толща (Баженова и др., 2008; Бушнев, Бурдельная 2015). Скорость погружения, необходимая для расчетов, для всех трех толщ определялась при их равномерном погружении до глубины 6000 метров. Температурный градиент на континенте составляет обычно величину 25 °С/км (Kolawole, Evenick, 2023), а для более подробного подразделения палеозоя, мезозоя и кайнозоя для расчетов были приняты температурные зависимости из работы (Astakhov, Reznikov, 2012). Сами эти зависимости приведены в табл. 3.

Результаты расчета глубины главной зоны нефтеобразования в осадочных бассейнах разного возраста схожи. Максимальная скорость образования углеводородов наблюдается на глубинах 3.7–4.1 км, т. е. в довольно узком интервале. Время достижения породами пика ГФН закономерно

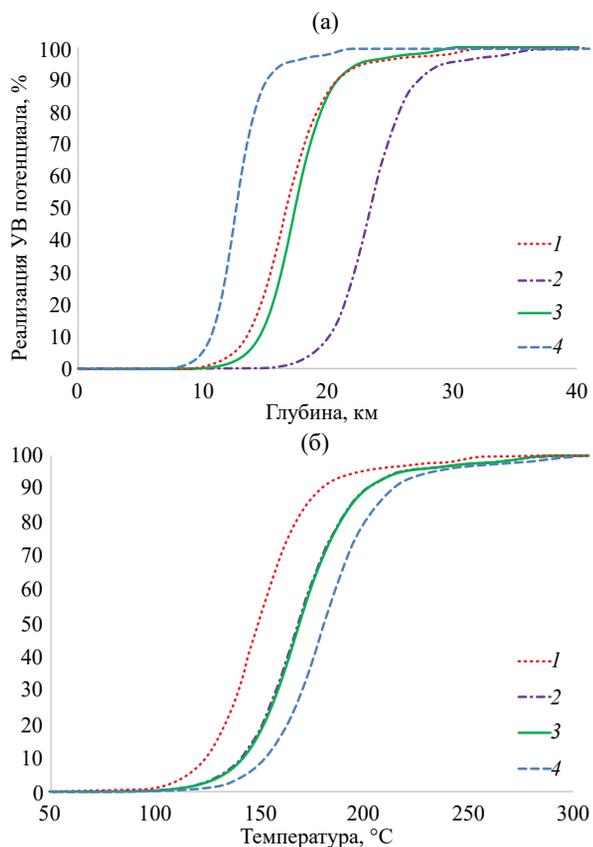


Рис. 2. Кривые реализации углеводородного потенциала в различных моделях погружения субдуцирующей плиты в зависимости от глубины и температуры. 1–4: номера моделей согласно табл. 1.

больше в палеозое и меньше в кайнозое, так как скорость погружения в проведенном расчете обратно пропорциональна возрасту пород. Основное отличие условий протекания процесса нефтеобразования в осадочных бассейнах разного возраста и осадочном чехле субдуцирующей плиты заключается, таким образом, в значительно меньших глубинах расположения главной зоны нефтеобразования в бассейнах. Около 4 км в осадочных бассейнах против 13–23 км в различных моделях прогрева зоны субдукции. Второе отличие заключается во времени наступления пика ГФН. Для зон субдукции характерно значительно меньшее время, требуемое для этого.

Возможное практическое следствие выполненного исследования таково: расчетное моделирование образования нефтяных углеводородов в осадочном бассейне приводит к глубинам нефтеносности 3–5 км, что подтверждается практикой бурения и нефтедобычи. Вопрос о том, возможна ли миграция жидких углеводородов с глубин, предсказанных по данным кинетики для зон субдукции с формированием залежей, доступных для разбуривания на нефть или высокие температуры, в сочетании с большой скоростью погружения приведет к вторичному крекингу жидких УВ с образованием только сухого газа и его рассеянием остается открыт при значительной вероятности именно такого сценария. В качестве примера формирования проявлений сухого метана можно представить газопроявления зоны субдукции Нанкайского желоба (Япония, Suzuki et al., 2024).

Таблица 3. Результаты расчетов температуры, глубины и времени достижения главной зоны нефтеобразования в осадочных бассейнах разного возраста

Этап генерации	Глубина, км	Температура, °C	EASY%Ro	Время, млн лет	Средняя скорость прогрева °C/млн лет
Кайнозой, P ₃ мкр – N ₁ мкр, 23 млн лет, 0.02609 см/год, T = 32.5Z + 17.6					
10 % генерации	3.1	117.7	0.642	11.81	–
Пик генерации	3.8	142.4	0.817	14.7	6.19
90 % генерации	4.8	173.6	1.268	18.40	–
Мезозой, J ₃ bg, 147 млн лет, 0.004082 см/год, T = 30.6Z + 17.0					
10 % генерации	3.0	107.6	0.649	72.51	–
Пик генерации	3.7	130.8	0.823	91.1	0.89
90 % генерации	4.7	160.2	1.263	114.65	–
Палеозой, D ₃ dm, 380 млн лет, 0.001579 см/год, T = 25.9Z + 18.0					
10 % генерации	3.2	100.9	0.647	202.66	–
Пик генерации	4.1	123.7	0.819	258.4	0.48
90 % генерации	5.2	153.7	1.277	331.86	–

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена серия расчетов кинетики образования углеводородов в осадочном чехле субдущурующей плиты. На примере нескольких опубликованных моделей прогрева поверхности субдущурующей плиты установлено, что положение главной зоны нефтеобразования и время достижения органическим веществом ГФН в выбранных для исследования условиях существенно отличны от обычных для осадочных бассейнов кайнозойского, мезозойского и палеозойского возрастов. Прежде всего, высокая скорость погружения и низкий температурный градиент поверхности субдущурующей плиты приводят к тому, что процесс образования углеводородов происходит глубже, быстрее и требует более высоких температур. Вполне ожидаемо, что факторы времени и температуры находятся в “противофазе”, это определяется самими уравнениями химической кинетики. Для времени нефтеобразования установлено, что повышение температурного градиента и скорости погружения сокращают время достижения пика ГФН, а понижение температурного градиента и скорости – затягивают процесс. Кроме того, широкая вариативность условий прогрева осадочных пород в зонах субдукции приводит к очень большому диапазону условий реализации углеводородного потенциала ископаемым органическим веществом.

Автор благодарит д.г.-м.н., профессора РАН А.А. Кирдяшкина (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и д.г.-м.н. А.Л. Перчука (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва) за консультации, а также к.х.н. А.Г. Калмыкова (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва) за определение распределения углеводородов, генерированных доманиковым сланцем из коллекции автора, по энергиям активации образования.

Автор благодарен д.т.н. Ю.И. Галушкину и двум анонимным рецензентам данной статьи, а также научному редактору д.х.н. В.Б. Полякову за обширные и ценные замечания и уточнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И. Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008). Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- 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. (2001). Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана. *Нефтехимия*. **41**(4), 266–272.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2013). Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика. *Нефтехимия*. **53**(3), 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015). Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. **55**(5), 375–382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Веклич М.А. (2018). Сопоставление органического вещества средневожских горючих сланцев Восточно-Европейской платформы и баженовской свиты по молекулярным и изотопным данным. *ДАН*. **480**(2), 195–199.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. (2019). Результаты ¹³C ЯМР и ИК спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна. *Геохимия*. **64**(11), 1146–1157.
- Bushnev, D. A., Burdeinaya, N. S., & Mokeev, M. V. (2019). Results of ¹³C NMR and IR spectroscopy of kerogen from Upper Devonian Domanikites of the Timan-Pechora Basin. *Geochem. Int.* **57**(11), 1170–1181.
- Галушкин Ю.И. (2007). Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. М.: Научный мир, 456 с.
- Галимов Э.М. (1974) Особенности проявления кинетического изотопного эффекта при деструкции органических макромолекул. *Журнал физической химии*. **48**, 1381–1385.
- 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
- Кирдяшкин А.А., Кирдяшкин А.Г. (2023). Распределение температуры в субдущурующей плите и в верхней мантии на континентальном крыле зоны субдукции. *Геосферные исследования*. (1), 6–19.
- Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. (2013). Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде. *Геология и геофизика*. **54**(8), 972–1012.
- Поляков В.Б., Галимов Э.М. (1992). Оценка категоретической преобразованности органического вещества относительно процесса генерации метана. *ДАН*. **325**(3), 581–584.
- Савостин Г.Г., Калмыков А.Г., Иванова Д.А., Калмыков Г.А. (2023). Экспериментальные данные по изучению кинетики преобразования органического вещества в образце баженовской сланцевой формации Западной Сибири. *Вестник Московского ун-та. Серия 4. Геология*. (5), 96–104.

- Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. (2002). Развитие Земли. М.: Изд-во МГУ, 560 с.
- Astakhov S.M., Reznikov A.N. (2012). Geothermal Regime of the World Sedimentary Basins. *V Simposio Brasileiro de Geofisica*. 1–4.
- Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. (1997). Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org. Geochem.* **26**, 321–339.
- Burnham A.K. (2017). Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis. Amsterdam: Springer, 330 p.
- Espitalie J., Marquis F., Drouet S. (1993). Critical Study of Kinetic Modelling Parameters. *Basin Modelling: Advances and Applications: Special Publication*. (3) (A.G. Dore, J.H. Augustson, C. Hermanrud, D.J. Steward and O. Sylta, eds.). Elsevier, Amsterdam, Norwegian Petroleum Society, 233–242.
- Fildani A., Hanson A.D., Chen Z., Moldowan J.M., Graham S.A., Arriola P.R. (2005). Geochemical characteristics of oil and source rocks and implications for petroleum systems, Talara basin, northwest Peru. *AAPG Bulletin*. **89**, 1519–1545.
- Gavrilov Yu.O., Shchepetova E.V., Shcherbinina E.A., Golovanova O.V., Nedumov R.I., Pokrovsky B.G. (2017). Sedimentary environments and geochemistry of Upper Eocene and Lower Oligocene rocks in the Northeastern Caucasus. *Lithology and Mineral Resources*. **52**(6), 447–466.
- Gerya T.V., Stöckhert B., Perchuk A.L. (2002). Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation. *Tectonics*. **21**(6), 1056.
- Hanbaba P., Jüntgen H., Peters H. (1968). Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse, Teil II: Erweiterung der Theorie der Gasabspaltung und experimentelle Bestätigung an Steinkohlen. *Brennstoff-Chemie*. **49**(12), 368–376.
- Hessler A.M., Sharman G.R. (2018). Subduction zones and their hydrocarbon systems. *Geosphere*, **14**(5), 2044–2067.
- Higley D. (2004) The Talara basin province of northwestern Peru: Cretaceous–Tertiary total petroleum system. *U.S. Geological Survey, e-bulletin B-2206a*. 1–20. <http://pubs.usgs.gov/bul/2206/A>
- Jarrard R.D. (1986). Relations Among Subduction Parameters. *Reviews of Geophysics*. **24**(2), 217–284.
- Kolawole F., Evenick J.C. (2023). Global distribution of geothermal gradients in sedimentary basins. *Geosci. Front.* (14), 101685.
- 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. Petrol. Sci. Eng.* (204), 108751.
- Moretti I., Baby P., Zapata P.A., Mendoza R.V. (2023). Subduction and Hydrogen Release: The Case of Bolivian Altiplano. *Geosciences*. **13**(4), 109.
- Le Pain D.L., Stanley R.G., Helmold K.P., Shellenbaum, D.P. (2013). Geologic framework and petroleum systems of Cook Inlet Basin, South-Central Alaska. in Stone, D.M., and Hite, D.M., eds., *Oil and Gas Fields of the Cook Inlet Basin, Alaska: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **104**, 37–116.
- Perchuk A.L., Zakharov V.S., Gerya T.V., Brown M. (2019). Hotter mantle but colder subduction in the Precambrian: What are the implications? *Precambrian Research*. **330**, 20–34.
- Scheirer A.H., Tennyson M.E., Magoon L.B., Charpentier R.R., Cook T.A., Klett T.R., Pollastro R.M., Schenk C.J. (2006). Assessment of undiscovered natural gas resources of the Sacramento Basin province of California. *U.S. Geological Survey National Assessment of Oil and Gas Fact Sheet*, 2 p.
- Stanley R.G., Pierce B.S., Houseknecht D.W. (2011), U.S. Geological Survey 2011 assessment of undiscovered oil and gas resources of the Cook Inlet Region, south-central Alaska. *U.S. Geological Survey Open-File Report, 2011–1237*, 1–37.
- Suzuki N., Koike K., Kameda J., Kimura G. (2024). Thermogenic methane and hydrogen generation in subducted sediments of the Nankai Trough. *Commun. Earth Environ.* **5**(97).
- 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.
- Syracuse E.M., van Keken P. E., Abers G.A. (2010). The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **183**, 73–90.
- Tissot B.P., Espitalie J. (1975) L'evolution thermique de la matiere organique des sediments: applications d'une simulation mathematique. *Revue de l'Institut Franccais du Petrole*. **30**, 743–777.
- Tissot B.P., Pelet R., Ungerer P. (1987). Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bull.* **71**(12), 1445–1466.
- Ungerer P., Pelet R. (1987). Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*. (327), 52–54.
- van Keken P., Wada I., Sime N., Abers G. (2019). Thermal structure of the forearc in subduction zones: A comparison of methodologies. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **20**, 3268–3288.
- Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz J.L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: Implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea) *Org. Geochem.* **30**, 1105–1125.

KINETICS OF HYDROCARBON FORMATION IN THE SEDIMENTARY COVER OF A SUBDUCTING PLATE

© 2025 D. A. Bushnev

*Institute of Geology Komi SC UB RAS,
Pervomayskaya st., 54, Syktyvkar, 167982 Russia
e-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

Received June 19, 2024; revised November 8, 2024; accepted November 19, 2024

Based on published data on the estimated surface temperature of the subducting plate and the rate of its subsidence, as well as the kinetic spectrum of aquatic organic matter, the kinetics of hydrocarbon formation in the sedimentary cover of the subducting plate was simulated. It was shown that the oil window peak under subduction conditions occurs at depths of 12.6–23.2 km, at temperatures of 147.6–179.4 °C and requires 0.1–6.4 million years. The spread of estimates of depths, temperatures and time of reaching the oil window peak is determined by the variability of the angle and velocity of subduction, as well as the temperature gradient in the published models. The estimate of the depths and temperatures for hydrocarbon formation in the sedimentary cover of the subducting plate is higher than for the settings of the Cenozoic, Mesozoic and Paleozoic sedimentary basins, and the time interval required for oil formation is shorter. It can be assumed that the accumulations of liquid hydrocarbons formed by the organic matter of the sedimentary deposits of the subducting plate is unlikely, but there are certain prospects for the formation of dry gas deposits.

Keywords: Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Geophysics, Geochemistry, Geodynamics, Geology

УДК 550.4.02

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОНЦЕНТРИЧЕСКИ-ПОЛОСЧАТЫХ АГАТОВ В БАЗАЛЬТАХ: ГИПОТЕЗЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ

© 2025 г. В. А. Алексеев^{а, *}, Д. В. Корост^{б, **}, Н. В. Степанов^с, А. В. Мохов^а, И. Н. Громьяк^а

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

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Россия

^сМосковский автомобильно-дорожный государственный технический университет,
Ленинградский проспект, 64, Москва, 125319 Россия

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

**dkorost@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 13.11.2024 г.

На основании литературных данных суммированы основные свойства агатов и условия их образования, а также выполнен критический анализ гипотез образования агатов. Наиболее адекватной оказалась гипотеза послойного осаждения и раскристаллизации кремнезема, извлеченного из вмещающей породы (в частности, базальта). Однако остались трудности в объяснении перемещения SiO_2 от вмещающего базальта к агатовым полостям, причин осаждения SiO_2 , роли фазовых превращений и механизма образования полосчатости. Для прояснения этих вопросов выполнены эксперименты по растворению образцов базальта в воде в течение 4 мес. при 300 °С. Образование кремнезема было заметным лишь в опытах, где образец базальта был погружен в воду наполовину. В частности, в порах и на поверхности образца выше уровня воды отложился аморфный кремнезем (опал-А), который образовал агатоподобные слоистые текстуры и местами заместился халцедоном. Результаты экспериментов объясняются в рамках дистилляционной гипотезы, которая может быть пригодной и для образования агатов. Гипотеза совмещает возможности переноса SiO_2 в области низких концентраций и осаждения SiO_2 в области высоких концентраций, а также объясняет полосчатость агата колебанием баланса поставки и потребления растворенного кремнезема в реакциях осаждения и фазовых превращений.

Ключевые слова: образование агатов, механизмы, гипотезы, дистилляция, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752525030069, **EDN:** FXSWWW

ВВЕДЕНИЕ

Краткий обзор природных исследований

Агатом обычно называют полосчатую разновидность халцедона, который является тонковолокнистой разновидностью тригонального кварца. Крупнокристаллический кварц характерен для центральных частей агатов. Сотни исследований свойств агатов и условий их образования суммированы в обзорах (Годовиков и др., 1987; Götze et al., 2020; Mохон, Palyanova,

2020 и др.). Волокна халцедона в агатах вытянуты перпендикулярно тригональной оси (оптическое удлинение отрицательное) и сдвойникованы по бразильскому закону таким образом, что образовавшиеся дислокации вызывают скручивание волокон по механизму спирального роста (Heaney, 1993; Lu Taijing, Sunagawa, 1994). Халцедон содержит 1–2 % воды в молекулярной и гидроксильной форме. Молекулярная вода находится во флюидных включениях и в открытых порах, гидроксильная вода кон-

центрируется вдоль границ зерен и на дефектных участках (Gliozzo, 2019). Вместе с халцедоном в агатах иногда присутствует кварцин, т.е. тонковолокнистый кварц с положительным удлинением волокон, а также моноклинный могоанит (в тесном срастании с халцедоном или кварцином), структура которого представляет собой чередование слоев правостороннего и левостороннего тригонального кварца. В агатах встречаются также примеси некристаллического опала-А (близкий аналог аморфного кремнезема) и микрокристаллического опала-С (Götze et al., 2020), структура которого представляет собой неупорядоченное чередование кристобалитовых и тридимитовых слоев (Graetsch et al., 1994). Все перечисленные выше минералы кремнезема образуют следующий ряд увеличения стабильности: опал-А → опал-С → халцедон (кварцин) → кварц. В этом ряду растворимости минералов уменьшаются (рис. 1). В частности, халцедон имеет несколько более высокую растворимость, чем кварц с той же структурой, вследствие малого размера кристаллов, высокой концентрации дефектов и срастания с метастабильным могоанитом (Gíslason et al., 1993). Старение агатов с увеличением времени их существования (1–1000 млн лет) выражается в уменьшении содержания метастабильных модификаций кремнезема, воды и в увеличении размера кристаллитов (Götze et al., 2020; Мохон, Palyanova, 2020). Похожие процессы иногда фиксируются и в пределах одного агата (Zhang et al., 2020).

Полосы в агатах обычно расположены субпараллельно стенкам полостей, но иногда горизонтально (уругвайский тип). Белые полосы более плотные (микрозернистый кварц), серые или голубые более пористые (халцедон). Голубой цвет вызван рассеиванием света на микрочастицах (эффект Тиндаля). Желтый или красный цвет полос агатов обычно связан с присутствием микровключений гетита или гематита (Zhang et al., 2020). Эти минералы, а также кальцит, цеолиты и др. могут присутствовать в агатах и в виде более крупных включений.

Изометричная или волокнистая форма кристаллов кварца в агатах задается формой зародышей, которая зависит от рН и скорости полимеризации кремнезема (Schaefer, 1989). Тонковолокнистый халцедон в полосах агатов представлен односторонне развитыми сферолитами с точками зарождения, расположенными ближе к стенкам полостей. Это указывает на последовательность заполнения полостей кремнеземом от стенок к центру (Кантор, 1997). В литературе широко обсуждались три возможных способа образования сферолитов халцедона: 1) из кремнеземного геля под действием поверхностного натяжения (Бетехтин, 1950; Чухров, 1955; Chukhrov,

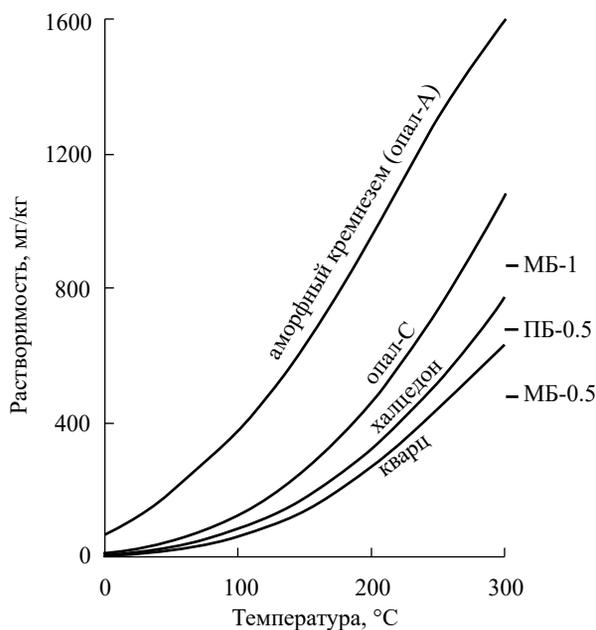


Рис. 1. Растворимости фаз кремнезема в воде при давлении насыщенного водяного пара для разных температур (Plyasunov, 2012; Fournier, 1977). Справа показаны концентрации растворенного кремнезема в опытах, выполненных в данной работе при 300 °C.

1966); 2) совместный рост множества кристаллов из одного центра (геометрический отбор) (Барсанов, Яковлева, 1982; Годовиков и др., 1987; Григорьев, 1961; Степанов, 1970) и 3) расщепление кристалла с образованием сферокристалла (Малеев, 1971; Спиридонов, 2019). Наличие индукционных поверхностей совместного роста сферолитов халцедона с монокристаллами других минералов, постоянная толщина волокон халцедона в пределах сферолита и некоторые другие особенности свидетельствуют в пользу механизма расщепления под действием примесей и ПАВ (Малеев, 1971; Спиридонов, 2019). В качестве такой примеси могут выступать промежуточные модификации кремнезема, в частности, могоанит, который является характерной примесью именно для халцедона (Gíslason et al., 1993).

Винтовое скручивание кристаллической решетки халцедона вокруг продольной оси его волокна может объясняться присутствием в халцедоне гидроксильной воды (Frondel, 1982), которая теряется при увеличении температуры выше 250 °C и ограничивает таким образом существование халцедона невысокими температурами (Schmidt et al., 2013). В качестве альтернативной причины скручивания предложено (Wang, Merino, 1990) изоморфное замещение $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$, типичное для халцедона агатов (Heaney, Davis, 1995). Однако эта гипотеза не объясняет, почему не скручены многие кристаллы дымчатого кварца с повышенным содержанием Al (Heaney, 1993).

Макроскопические слои агатов состоят из микроскопических слоев (до 1000 на 1 мм), которые различаются фазами SiO_2 , их размером и формой, пористостью, распределением включений минералов, типом и концентрацией точечных дефектов (French et al., 2013; Götze et al., 2020). Отдельные волокна халцедона, наблюдаемые в оптическом микроскопе, при наблюдении в электронном микроскопе состоят из волокон гораздо меньшего размера (Lu Taijing, Sunagawa, 1994).

Кроме полосчатости, в агатах иногда встречаются и другие текстуры, которые, однако, не являются предметом настоящего исследования. “Каналы инфильтрации” — это места, где полосы отсутствуют. При приближении к ним полосы утоняются и выклиниваются. Интерпретация их неоднозначна: то ли это действительно каналы, по которым внутрь поступал кремнезем (Walger et al., 2009), то ли наоборот, он выдавливался наружу в пластическом (гелевом) состоянии (Kigai, 2019). “Сталактиты” и “псевдосталактиты” похожи на обычные сталактиты в пещерах, но иногда отклоняются от вертикали (Годовиков и др., 1987; Кантор, 2006). В последнем случае субстратом для их отложения могли послужить нитевидные колонии микробов или грибов. “Моховой (плюмажный, перьевой) агат” — это древовидные и перьевидные текстуры, сложенные хлоритом, оксидами Mn, Fe и другими минералами. Их образование обычно связывают с действием осмоса и мембранных трубок (Годовиков и др., 1987).

Агаты присутствуют в вулканогенных породах кислого, среднего и основного состава, в гидротермальных жилах и в осадочных породах, но больше всего их в андезитах и базальтах (Годовиков и др., 1987; Götze et al., 2020; Мохон, Palyanova, 2020). В последнем случае, который здесь рассматривается, благоприятны для образования агатов миндалекаменная или пористая текстура, обилие стекла или рыхлого цемента, гидротермальные изменения, трещины и тектонические нарушения (Методические..., 1976). Анализ опубликованных изотопных данных, результатов изучения флюидных включений и точечных дефектов позволил определить вероятный температурный интервал образования агатов (25–230 °С), а также факт смещения глубинных и поверхностных вод при образовании агатов (Götze et al., 2020).

Данные о низких температурах образования агатов подтверждаются их парагенезисом с минералами (селадонитом, карбонатами, цеолитом), типичными для цеолитовой фации ретроградного метаморфизма, который протекал, как правило, значительно позже образования самих вулканитов (Киевленко, 1980; Спиридонов, 2000; Спиридонов и др., 2014). При более высокотемпературном

метаморфизме (в условиях пренит-пумпеллитовой фации) агаты, вероятно, превращались в яшмы (Спиридонов и др., 2014).

Некоторые исследователи допускают, что агаты могли образоваться и при более высоких температурах, а затем в результате низкоградного метаморфизма прийти в равновесие с менее горячими растворами (Кигаи, 2020). Пустоты в андезитах и базальтах, заполненные позднее агатами, вероятно, образовались сначала в виде газовых пузырей в жидкой лаве. Газы (CO_2 , H_2O) выделялись в результате снижения их растворимости в лаве при ее кристаллизации и уменьшении давления, а также в результате образования дополнительных количеств газов при излиянии лавы на растения, карбонатные или обводненные породы (Годовиков и др., 1987).

Гипотезы образования агатов

Относительно условий и механизмов образования агатов существуют различные гипотезы, которые, однако, не подтверждены экспериментально, т.к. синтез агатов до сих пор не осуществлен. В гидротермальных условиях (400 °С) (Nacken, 1948; White, Corwin, 1961) стержни кварцевого стекла замещались сферолитами халцедона, но полосчатость не проявлялась. На основании этих опытов была выдвинута гипотеза, что халцедон агата образуется метасоматически по включениям кварцевого стекла, которые обособились в магматическом расплаве в результате ликвации или расщепления ксенолитов кварцита (Nacken, 1948). Слабым местом в этой гипотезе является предполагаемое обособление в магме с температурой 1100 °С включений расплавленного кремнезема с температурой плавления 1600 °С.

Согласно другой гипотезе, источником SiO_2 является раствор, который поднимается из глубинного геотермального резервуара к поверхности и охлаждается (Flörke et al., 1982). Осаждение SiO_2 в газовых пузырях происходит в результате уменьшения растворимости кремнезема с уменьшением температуры. Полосчатость в агатах отражает периодичность отложения SiO_2 из-за пульсационного подъема гидротерм гейзерного типа. Вследствие низкой растворимости кварца, для образования агатов необходимо протекание через полости большого объема раствора. Этой гипотезе противоречит обогащение агатов элементами (Al, Ca, Fe, K, Na), которые мобилизуются совместно с SiO_2 из вмещающих пород (Götze et al., 2020; Мохон, Palyanova, 2020).

Существует много вариантов гипотезы образования агата из комка геля кремнезема. Некоторые исследователи полагают, что этот гель может возникнуть в результате реакций горячей лавы с водой, которая выделяется при кристаллизации или захватывается из луж или подстилающих

обводненных пород (Merino, Wang, 2001; Кига́й, 2017). Это предположение, казалось бы, подтверждают эксперименты (600 °С и 1.5 кбар), в которых образовался гидросиликатный флюид с содержанием растворенного кремнезема до 70 % (Smirnov et al., 2012). В этих опытах, однако, изначально присутствовала щелочь, которая значительно повышала растворимость SiO_2 . Согласно термодинамическим расчетам до 700 °С, образование щелочных флюидов возможно из обычных растворов NaCl и KCl при повышении температуры в результате изменения констант диссоциации продуктов гидролиза хлоридов щелочных металлов (Кига́й, Тагиров, 2010). Однако эксперименты до 900 °С показали уменьшение растворимости SiO_2 во флюидах при увеличении в них концентрации NaCl (Mysen, 2022), что противоречит предыдущим данным. При 900 °С и 500 МПа концентрация SiO_2 в водном флюиде, который находился в равновесии с энстатитом и форстеритом (минералы базальта), составляла 6 мас. % (Mysen, 2022). Водный флюид в пузырьках базальтовой лавы находится при несколько более высокой температуре (1100 °С), но при значительно меньшем давлении, т.к. пузыри лопаются при внутреннем давлении, большем 0.3 МПа (Sparks, 1978). Это означает еще меньшую концентрацию SiO_2 во флюиде и низкую плотность самого флюида ($< 0.03 \text{ г/см}^3$), что исключает возможность одноактного заполнения пузырей концентрированным гелем кремнезема, который мог бы выполнять роль предшественника агата.

При меньших температурах образование геля SiO_2 более вероятно. Его образование наблюдалось, например, в кальдере вулкана Головина (о. Кунашир) в результате выщелачивания SiO_2 из андезитовых лав кислыми горячими растворами и последующего испарения воды (Набоко, 1959; Набоко, Сильниченко, 1957). При обезвоживании этот гель превращался в твердый порошок. В разных условиях гель кремнезема может разжижаться или отвердевать (тиксотропия, реопексия), что позволяет ему мигрировать путем диффузии, гидроразрывов и накапливаться при отделении воды фильтрацией (Elliston, 2018, 2019). Со временем дегидратация геля (замена силанольных связей силоксановыми) становится необратимой, что приводит к образованию твердого опала-А (Айлер, 1982; Elliston, 2018).

Одни исследователи считают, что полосчатость агатов возникает еще на гелевой стадии в результате конкуренции процессов диффузии и осаждения металлов (Liesegang, 1915), колебания температуры и давления (Кига́й, 2017), реакций геля с вторичными минералами или кислотами (Howard, Rabinovich, 2018; Pabian, Zarins, 1994). Например, гель кремнезема с полосами разной прозрачности образовался на контакте капель

кислого раствора H_2SO_4 (25 %) и щелочного раствора Na_2SiO_3 (10 %) (Howard, Rabinovich, 2018). Похожий процесс предполагается в природных полостях, где последующее повышение температуры могло вызвать испарение воды и ее удаление через выходящие каналы. Этот поток мог захватывать часть материала полос у выхода, формируя “каналы инфильтрации” и способствовать созданию секториального строения агатов с острыми углами между секторами. Другой сценарий образования агатов связан с образованием геля кремнезема при выветривании или диагенезе вулканического пепла. Гель просачивается вниз, накапливается в базальтовых полостях и взаимодействует, подобно реакциям Белоусова–Жаботинского, с вторичными минералами (селадонитом, оксидами металлов), отложившимися там ранее (Pabian, Zarins, 1994). Из геля вырастают сферолиты халцедона, а примеси выталкиваются к поверхности сферолитов и образуют полосы.

Основным аргументом в пользу той или иной гипотезы выступает сходство текстуры природного агата с текстурой синтезированного геля или с той текстурой, которая могла бы возникнуть, по мнению автора, под действием тех или иных процессов. Например, уменьшение толщины концентрических слоев с образованием фестончатых структур, обращенных выпуклостью внутрь миндалин, интерпретируется как выдавливание гелеобразного вещества миндалин под давлением новых слоев лавы, а полосы агатов уругвайского типа, расположенные не совсем параллельно, интерпретируются как изменение наклона формирующейся миндалины еще в жидкой лаве (Кига́й, 2017).

Другие исследователи полагают, что полосчатость агатов возникает уже при раскристаллизации геля как чередование полос, состоящих из скрученных и нескрученных кристаллов кварца (Merino, Wang, 2001; Wang, Merino, 1990). Математическая модель этого процесса работала при двух важных условиях: 1) Осаждение кварца ускоряется при накоплении в растворе примеси (Al), которая по достижении пороговой концентрации на фронте кристаллизации начинает входить в состав кварца и вызывает скручивание его волокон; 2) Концентрация SiO_2 в геле должна быть высокой ($\geq 1 \text{ г/см}^3$).

Образование агата в гелевых гипотезах часто рассматривается как самоорганизующийся процесс (Pabian, Zarins, 1994; Merino, Wang, 2001; Ortoleva et al., 1994). Одним из недостатков этих гипотез является отсутствие экспериментальных доказательств возможности образования и концентрирования геля SiO_2 в горячей лаве или в остывших природных полостях. Другим недостатком является частое отсутствие в агатах центральных полостей, которые должны возникать

при старении (обезвоживании, раскристаллизации) геля.

Гипотеза извлечения кремнезема для агатов из вмещающих пород наиболее детально изложена в работе (Walger et al., 2009). Согласно этой гипотезе, вмещающая силикатная порода под действием поровых гидротермальных растворов превращается во вторичные минералы, а часть SiO₂ переходит в раствор. Растворенный кремнезем диффундирует из порового раствора к полостям и осажается там на стенках сначала в виде гелевого слоя аморфного кремнезема. Увеличение толщины этого слоя замедляет диффузию кремнезема в полость вплоть до полного прекращения. Следующим этапом является перекристаллизация гелевого слоя в пористый халцедон. Диффузия SiO₂ возобновляется через поры этого слоя и последующие слои образуются аналогично предыдущим. При медленной коагуляции коллоидного раствора в полости образуются концентрические слои на стенках, при быстрой горизонтальные. При наличии инфильтрационного канала, который диагностируется по выклиниванию концентрических агатовых слоев, SiO₂ переносится в полость фильтрацией раствора. Для этого случая математическая модель объяснила уменьшение толщины слоев более высокой скоростью струи входящего раствора, что препятствует осаждению коллоидных частиц кремнезема вблизи входа.

Особенности растворения базальта, переноса и осаждения кремнезема

В разных условиях агаты могли образоваться, вероятно, по разным механизмам, изложенным в разных гипотезах. Мы же намерены подробнее рассмотреть наиболее типичный случай образования агатов во вмещающих базальтах, подвергнутых гидротермальному воздействию. В этом случае кремнезем, перешедший в раствор

в результате растворения базальта, переносится к полостям, образовавшимся ранее при дегазации лавы, и осажается там в виде агатов. Скорость растворения базальта (r) увеличивается на 6 порядков с увеличением температуры от 25 до 300 °С (рис. 2в), а зависимость r от pH имеет V-образный характер с минимумом в близонейтральной области (рис. 2б). Кроме того, величина r уменьшается с увеличением времени (рис. 2а), что объясняется протектирующим действием слоя аморфного кремнезема на поверхности базальта (Berger et al., 1994; Techer et al., 2001). В длительных экспериментах (до 280 сут при 90 °С) скорость растворения базальта снизилась на 4 порядка по сравнению с первоначальной скоростью (Techer et al., 2001). Это значит, что отношение r/r_0 на рис. 2а не выходит на плато через 15 сут, а с увеличением времени должно уменьшиться еще на 3 порядка, что предполагает соответствующее смещение зависимостей на рис. 2б и 2в вниз. Растворение базальта сопровождается осаждением вторичных минералов. Например, базальт в природном геотермальном растворе при 75–250 °С и 10–25 бар CO₂ через 49–124 сут частично превращался в анкерит, кальцит, смектит, цеолит, хлорит и в аморфный кремнезем (Gysi, Stefánsson, 2012). В воде, насыщенной относительно аморфного кремнезема, базальт тоже растворялся (Ducasse et al., 2018). При этом концентрация SiO₂ в воде еще больше увеличилась, а через 600 сут при 90 °С обнаружены глинистые минералы и аморфный кремнезем в качестве твердых фаз.

Замедление поставок кремнезема для агатов со временем компенсируется длительностью этих поставок, что обеспечивается необратимыми реакциями превращения первичных минералов базальта (плагиоклазы, пироксены, оливины, амфиболы) во вторичные (глинистые

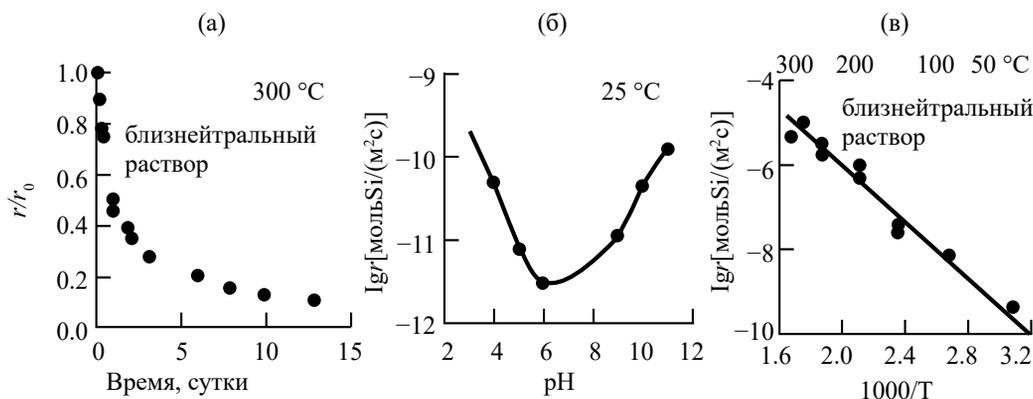
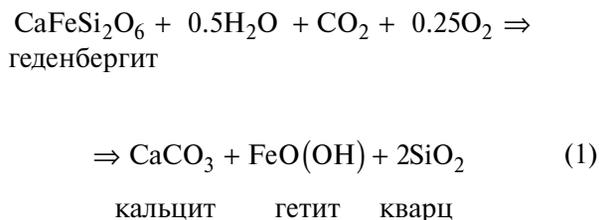


Рис. 2. Зависимости скорости растворения базальта (r) от времени (а), pH раствора (б) и температуры (в), по данным (Berger et al., 1994; Gudbrandsson et al., 2011). r_0 – начальная скорость растворения.

минералы, цеолиты, карбонаты, оксиды Fe, кварц), например:



В подобных реакциях нет ограничения, связанного с достижением равновесия первичных минералов с раствором, т.к. эти минералы, образовавшиеся в магматическом процессе, становятся нестабильными при меньших температурах гидротермального процесса и должны полностью превратиться во вторичные минералы (Ryzhenko, Barsukov, 2000).

Чтобы образовались агаты, кремнезем, перешедший в раствор в результате растворения базальта, должен переместиться в агатовые полости путем диффузии в поровом растворе или фильтрации самого раствора и осадиться там. Авторы работы (Walger et al., 2009) считают, что осаждение кремнезема в полостях может объясняться более высокой растворимостью SiO_2 в порах вмещающей породы по сравнению с более крупной полостью. Однако влияние поверхностных сил, которое предполагают авторы, должно приводить к обратной зависимости, причем только для пор очень малого размера (<100 нм) (Алексеев, 2019). Более вероятное объяснение может быть связано со склонностью растворенного SiO_2 к образованию пересыщенных и коллоидных растворов (Алексеев, 2023). Например, при взаимодействии базальтовых пластин с водой, насыщенной CO_2 (60 °C, 80 бар), содержание растворенного кремнезема уже через 6 сут достигло 150 мг/л, а через 44 сут уменьшилось в 8 раз (Phukan et al., 2021). Похожая картина наблюдалась при растворении базальта в кислых растворах при 47, 80 и 120 °C (Tsuzuki, Ogasawara, 1987), где в середине каждой серии опытов длительностью до 7 мес. растворы были пересыщены относительно кварца. Однако транспорт SiO_2 в пересыщенном или коллоидном растворе к агатовым полостям не может быть длительным, т.к. должен приводить со временем к закупорке пор осаждающимся кремнеземом.

Судя по экспериментальным данным (Ducasse et al., 2018; Gysi, Stefánsson, 2012), образование аморфного кремнезема вместо стабильного кварца при растворении базальта является типичным. Это объясняется высоким пересыщением раствора (отношением фактической и равновесной концентрации кремнезема) и меньшим размером критического зародыша аморфного кремнезема

(Okamoto et al., 2010). Со временем аморфный кремнезем превращается сначала в кристобалитовый опал (опал-С), а затем в кварц. Фазовые превращения протекают через растворение менее стабильной фазы и осаждение из раствора более стабильной (Williams, Crerar, 1985; Williams et al., 1985). Время полного превращения сокращалось от 600 сут до 7 час при увеличении температуры от 100 до 300 °C в 0.077 М растворе КОН (Mizutani, 1970), от 110 до 10 час при увеличении давления от 2 до 4 кбар (335 °C) в воде (Carr, Fyfe, 1958), от 140 до 20 час (245 °C) при увеличении концентрации NaOH от 0.012 до 0.1 М (Campbell, Fyfe, 1960). Кроме того, время превращения может изменяться на порядок в зависимости от способа получения аморфного кремнезема (Bettmann, Liebau, 1975). Такие же фазовые превращения возможны и в агатовых полостях в процессе заполнения их аморфным кремнеземом. К сожалению, в этих работах нет упоминания о морфологии кварца, поэтому неясно, в каких условиях образовывался именно волокнистый кварц, т.е. халцедон, типичный для агатов.

Образование именно халцедона наблюдалось при перекристаллизации кварцевого стекла (аморфного кремнезема) при 400 °C и 340 бар уже через 2 сут в щелочных растворах (0.025 М NaOH или КОН), в растворах NaCl и NaF той же концентрации (pH 5–8) (White, Corwin, 1961). При перекристаллизации геля аморфного кремнезема в халцедон (Oehler, 1976) степень превращения составляла 50 % при 100 °C через 7 мес. и 80 % при 300 °C уже через 1 сут. В опытах с заданным температурным градиентом кварц растворялся в воде в горячей зоне, а в холодной зоне через 10–30 сут диагностировались разные модификации кремнезема (Flörke, 1972). В частности, единственная фаза халцедона образовалась при 300, 400 и 450 °C (2 кбар) при перепадах температур 200, 100 и 150 °C. Расчеты растворимости кварца в горячих и холодных зонах по данным (Manning, 1994) показали, что эти перепады температур соответствуют пересыщениям, равным 4.9, 2.0 и 2.3. В проточных экспериментах при 430 °C и 310 бар при пересыщениях 1.2–3.5 относительно кварца из раствора осаждались в основном опал-С и кварц, а новообразованный халцедон прибавлялся к ним, если раствор содержал примеси Al, Na и K (Okamoto et al., 2010).

Из изложенного выше следует, что современные представления о механизме образования агатов в базальтах остаются нечеткими в таких деталях, как способ переноса кремнезема, обеспечивающий длительные поставки его в агатовые полости, первоначальное состояние свежеосажденного кремнезема, причина полосчатости и роль фазовых превращений в ее образовании, наличие халцедона в агатах вместо стабильного

кварца. Эффективным способом прояснить эти вопросы мог быть синтез агатов в эксперименте, но до сих пор это сделано не было. В данной работе мы предприняли такую попытку, но результат оказался не вполне удачным из-за недостатка времени. Тем не менее нам удалось взглянуть на проблему с неожиданной стороны, которая еще не обсуждалась. Имеются в виду процессы смачивания, испарения и дистилляции, которые протекают в системе кремнезем–вода–пар с твердой стенкой (Alekseyev, 2023) и могут быть причастны к образованию агатов.

МЕТОДИКА

Эксперименты проводились с базальтом и дистиллированной водой в автоклавах из нержавеющей стали при 300 °С в течение 129 сут. Использовались две разновидности тонкозернистого базальта: 1) базальт (Кольмар, Франция) с массивной (непористой) текстурой (далее называется массивным базальтом МБ) и 2) андезибазальт (Толбачик, Камчатка) с пористой текстурой (далее называется пористым базальтом ПБ). Химические анализы базальтов приведены в табл. 1, а условия опытов с их участием приведены в табл. 2.

Пористость образца ПБ вычислялась по формуле:

$$\alpha = 1 - M_s / (\rho_b V_s) = 1 - 5.996 / (2.86 \times 4.75) = 0.56, \quad (2)$$

где значения 5.996 и 4.75 относятся к пористому базальту (ПБ), а значение 2.86 характеризует плотность массивного базальта (МБ) без пор M_s/V_s (табл. 2). Значения K_{25} , K_{300} , H и N в табл. 2 вычислялись по формулам (Алексеев и др., 2021):

$$K_{25} = V_{w,25} / (V_a - V_s(1 - \alpha)), \quad (3)$$

$$K_{300} = (K_{25}\rho_{w,25} - \rho_{v,300}) / (\rho_{w,300} - \rho_{v,300}), \quad (4)$$

$$N = \rho_{w,25}K_{25} / (\rho_{w,300}K_{300}), \quad (5)$$

где $V_{w,25}$ – объем воды при 25 °С, V_a – объем автоклава (46.5 см³), $\rho_{w,25}$ – плотность воды при 25 °С (0.997 г/см³), $\rho_{w,300}$ и $\rho_{v,300}$ – плотность жидкой воды и насыщенного водяного пара при 300 °С (0.7121 и 0.0462 г/см³) (Wagner, Pruef, 2002).

$$H = [K_{300}(V_a - V_s(1 - \alpha)) + nV_s(1 - \alpha) - nV_s\alpha] / (\pi R_a^2), \quad (6)$$

где $\alpha = 0$ для опытов МБ-1 и МБ-0.5, $\alpha = 0.56$ для ПБ-0.5, $n = 1$ для МБ-1, $n = 0.5$ для МБ-0.5 и ПБ-0.5. R_a – внутренний радиус автоклава (1.03 см). Здесь члены $+nV_s(1-\alpha)$ и $-nV_s\alpha$ учитывают соответственно повышение уровня воды за счет погружения образца в воду и понижение уровня воды за счет капиллярного всасывания

Таблица 1. Составы (%) массивного базальта (МБ) и пористого базальта (ПБ) по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ппп	Сумма
МБ	49.59	2.65	13.52	14.82	0.19	5.24	9.24	2.48	0.64	0.28	1.3	99.95
ПБ	56.09	1.32	15.74	11.32	0.21	2.97	6.75	3.55	1.37	0.22	0.44	99.98

Таблица 2. Условия опытов

Опыт ¹⁾	Размеры образца, мм	Объем образца $V_s^{2)}$, см ³	Масса образца M_s , г	M_s/V_s , г/см ³	Масса воды M_w , г	$K_{25}^{3)}$	$K_{300}^{4)}$	$H^{5)}$, см	$N^{6)}$
МБ-1	10.0 × 9.85 × 61.8	6.09	17.448	2.86	20	0.49	0.66	9.8	1.04
МБ-0.5	9.95 × 9.8 × 60.35	5.88	16.827	2.86	10	0.25	0.30	4.5	1.17
ПБ-0.5	10.0 × 60.5	4.75	5.996	1.26	13	0.29	0.36	4.7	1.13

Примечания. ¹⁾МБ-1: брусок массивного базальта погружен в воду целиком, МБ-0.5 брусок массивного базальта погружен в воду наполовину, ПБ-0.5 цилиндр пористого базальта погружен в воду наполовину; ²⁾объемы образцов вычислялись из их размеров и формы; ³⁾коэффициент заполнения свободного пространства автоклава водой при 25 °С (уравнение (3)); ⁴⁾коэффициент заполнения свободного пространства автоклава водой при 300 °С (уравнение (4)); ⁵⁾высота уровня воды над дном автоклава при 300 °С при заданном положении образцов базальта относительно воды (уравнение (6)); ⁶⁾множитель для пересчета измеренных концентраций элементов в закалочных растворах на температуру опыта (300 °С) с учетом конденсации пара при закалке (уравнение (5)).

воды в поры образца выше уровня воды. В опыте МБ-1 полное погружение образца базальта в воду обеспечивалось фиксацией нижнего края образца на высоте 1 см от дна с помощью проволочного каркаса. При этом, учитывая высоту образца (6.2 см), над ним оставался еще слой воды толщиной 2.6 см ($H = 6.2 - 1$ в табл. 2). В опытах МБ-0.5 и ПБ-0.5 с погружением образцов базальта в воду наполовину (на 3 см) нижний край образцов фиксировался на высоте 1.5 и 1.7 см от дна, что соответствует значениям H в табл. 2, уменьшенным на 3. Для опыта ПБ-0.5 рассчитан также неблагоприятный случай закрытых пор, не сообщающихся с внешней средой, что эквивалентно $\alpha = 0$ в уравнении (6). Расчеты дали $H = 5.6$ см, что выше H в табл. 2 на 0.9 см, т. е. и в этом случае часть образца ($\sim 1/3$) должна возвышаться над водой.

После опытов автоклавы быстро (20 с) закаливались в холодной воде, растворы фильтровались (размер пор 0.05 мкм) и анализировались на рН и содержание элементов с помощью атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, предел обнаружения элементов < 0.4 мкмоль/кг, погрешность анализов < 5 отн. %). Результаты анализов, пересчитанные на 300 °С с помощью множителя N (табл. 2), представлены в табл. 3. Для опытов МБ-0.5 и ПБ-0.5 пересчет имеет смысл, т.к. отклонения N от 1 превышают погрешность анализов. Твердые фазы промывались дистиллированной водой, высушивались (~ 100 °С) и изучались следующими методами.

Кристаллическая структура новых фаз изучалась на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Из-за ограниченного количества образца был приготовлен ориентированный препарат путем гомогенизации суспензии порошка образца (26 мг) в 1 мл бидистиллированной воды на ультразвуковом диспергаторе. Суспензию наносили на покровное стекло и высушивали при комнатной температуре. Диапазон измерения углов 2θ был 3–70°, шаг сканирования 0.01°, скорость сканирования 3°/мин. Расшифровку рентгеновских дифрактограмм и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Jade 6 с подключенными порошковыми базами данных PDF-2.

Форма и состав твердых фаз исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Aztec. В микроскопе получены изображения как во вторичных электронах (морфология поверхности), так и в отраженных электронах (контраст от изменения атомного веса), а с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) выполнен качественный элементный анализ в точке и получены карты распределения элементов по выбранной площади. Подготовка образцов к исследованиям заключалась в наклеивании их на электропроводящую поверхность и напылении на них тонкого слоя углерода для создания замкнутого токопроводящего контура, обеспечивающего стекание заряда при воздействии на образец зонда электронного микроскопа.

Перемещение вещества в процессе опытов внутри цилиндра пористого базальта исследовалось с помощью компьютерной рентгеновской микротомографии (КТ) на сканере Skyscan1172 при напряжении 100 кВ и силе тока 100 мкА с разрешением не хуже 7 мкм. В процессе сканирования объект вращался вокруг своей оси и накапливался пакет изображений теневых проекций, яркость которых зависела от степени ослабления рентгеновского излучения, прошедшего через образец, что определялось плотностью и элементным составом вещества. Малый диаметр образцов позволил просвечивать их излучением с малой энергией (100–200 кЭВ), которое более чувствительно к различиям состава. Теневые проекции в результате математической реконструкции трансформировались в стек двумерных изображений, а затем в объемную компьютерную модель объекта. Совмещение моделей, построенных до и после опытов, позволило выявить участки растворения исходного базальта и осаждения новой твердой фазы, а также количественно оценить интенсивность этих процессов. Детальное описание метода КТ дано в работе (Корост и др., 2019).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворы после опытов были близкнейтральными ($\text{pH}_{25} = 6-8$), а основным компонентом их был кремний (табл. 3), который в этих условиях

Таблица 3. Концентрации элементов в растворах после опытов (ммоль/кг, метод АЭС-ИСП), пересчитанные на температуру опытов (300 °С) с помощью коэффициентов N в табл. 2

Опыт	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
МБ-1	0.176	0.071	0.017	0.553	0.024	2.98	14.5
МБ-0.5	0.126	0.139	0.002	0.413	0.042	2.36	7.99
ПБ-0.5	0.136	0.027	0.007	0.271	0.001	2.90	11.3

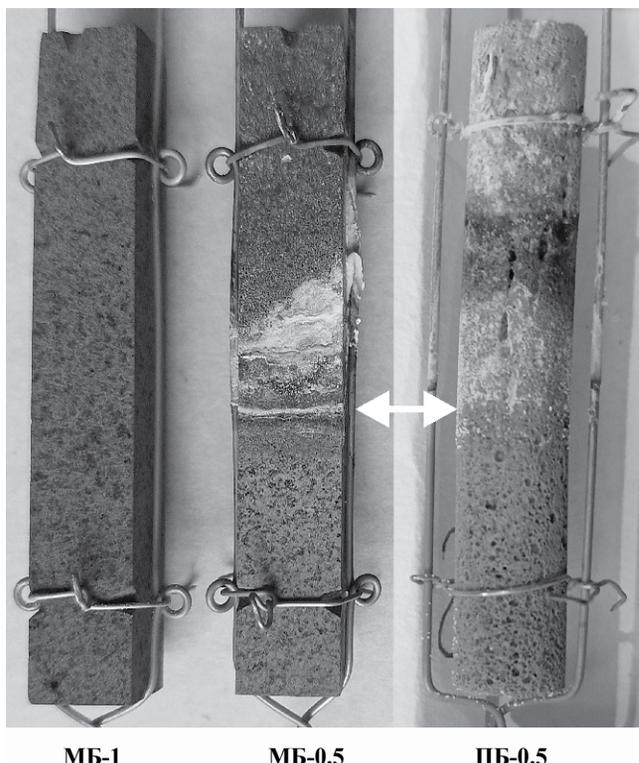
представлен нейтральным комплексом растворенного кремнезема $H_4SiO_4^0$ (Plyasunov, 2012).

Опыт с бруском массивного базальта, погруженным в воду целиком (МБ-1)

В опыте МБ-1 новые твердые фазы не обнаружены визуально (через эндоскоп или бинокляр) ни на стенках автоклава, ни на самом базальте (рис. 3), хотя концентрация растворенного кремнезема (m) была значительно выше растворимости стабильного кварца (рис. 1). Отсутствие заметного количества вторичного кремнезема в этом опыте может быть связано с образованием на базальте тонкого выщелоченного слоя аморфного кремнезема, который сдерживал дальнейшее растворение базальта (Techer et al., 2001), а существование самого слоя могло поддерживаться высокой концентрацией кремнезема в растворе. Средняя скорость извлечения SiO_2 из базальта при 300 °С, определенная как отношение массы кремнезема в растворе (0.29 ммоль) к площади поверхности бруска (26 см²) и к длительности опыта (129 сут), равна $10^{-8.0}$ моль м⁻² с⁻¹, что на 3 порядка меньше, чем на рис. 2в. Это расхождение подтверждает вывод о том, что поверхностный слой аморфного кремнезема уменьшает долговременную скорость растворения базальта по сравнению с первоначальной скоростью не на 1 порядок (как предполагалось при построении рис. 2в), а на 4 порядка (Techer et al., 2001).

Опыт с бруском массивного базальта, погруженным в воду наполовину (МБ-0.5)

В опыте МБ-0.5 образовалось заметное количество (~90 мг) кремнезема на стенках автоклава выше уровня воды и на верхней половине самого базальта (рис. 3). Это в 6 раз больше, чем в предыдущем опыте, где извлеченный из базальта кремнезем представлен лишь в растворенном виде. Кремнеземный состав новых твердых фаз подтвержден данными ЭДА и рентгенографии,



МБ-1 МБ-0.5 ПБ-0.5

Рис. 3. Фото образцов базальта высотой 6 см в проволочных каркасах после опытов с полным (МБ-1) и частичным (МБ-0.5 и ПБ-0.5) погружением образцов в воду (стрелки показывают уровень воды).

которая диагностировала наличие в них кварца (рис. 4в) и кристобалитового опала-С (рис. 4б). По характерным формам с помощью СЭМ и ЭДА диагностирован также некристаллический опал-А (рис. 4а).

Ниже уровня воды на базальте обнаружены ямки травления, которые свидетельствуют о растворении базальта. Величина m в этом опыте была ниже растворимости стабильного кварца и других модификаций кремнезема (рис. 1), что выглядело парадоксально, т. к. твердая фаза

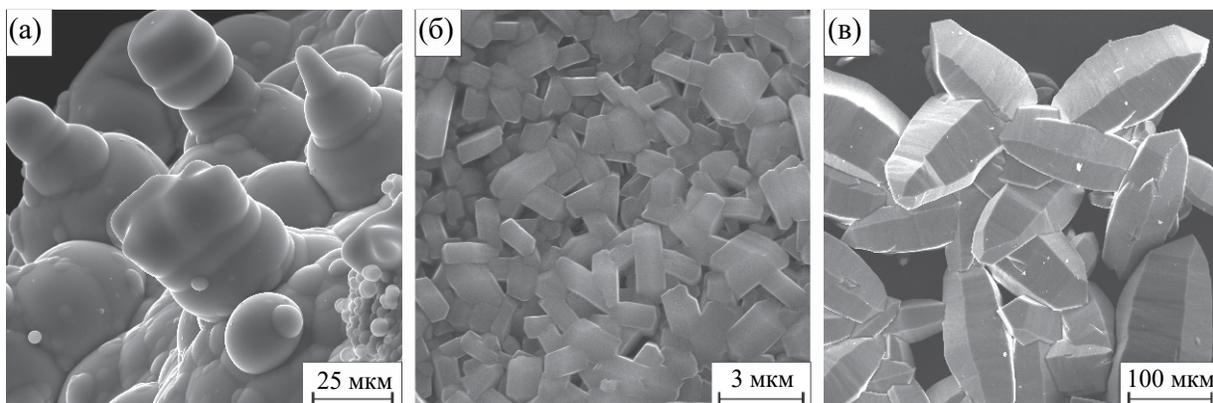


Рис. 4. СЭМ-изображения фаз кремнезема из опыта МБ-0.5: (а) – некристаллический опал-А, (б) – микрокристаллический кристобалитовый опал-С, (в) – макрокристаллический кварц.

не способна осаждаться из недосыщенного раствора. Очевидно, что здесь был дополнительный процесс локального увеличения m . Еще одна особенность заключается в практическом отсутствии других вторичных минералов, содержащих Al, Fe, Ca, Mg. По-видимому, они все же присутствуют, но в рассеянном и/или в дисперсном состоянии, что требует более чувствительных методов их диагностики. Эта сторона процесса не изучалась, поскольку была вне рамок настоящего исследования, сосредоточенного на поведении кремнезема.

Опыт с цилиндром пористого базальта, погруженным в воду наполовину (ПБ-0.5)

После опыта на базальте выше уровня воды тоже образовались белые корочки кремнезема (рис. 3), но их не было видно на стенках автоклава через эндоскоп. Согласно КТ, пористость базальта до опыта составляла 48 % и вся она была открытой или связанной, т. е. все поры соединялись между собой и с внешней средой. Это измеренное значение пористости меньше расчетного значения 56 % (см. раздел “Методика”) по двум причинам. 1) Расчетное значение может быть несколько завышено, т.к. средняя плотность твердых фаз пористого базальта может быть несколько меньше средней плотности массивного базальта (см. уравнение (2)), в частности, из-за меньшего содержания тяжелого оксида Fe_2O_3 и большего содержания легкого оксида SiO_2 (табл. 1). 2) Измеренное значение пористости может быть несколько занижено, т. к. метод КТ не позволил диагностировать мелкие поры (< 20 мкм) из-за своей ограниченной разрешающей способности.

После опыта пористость базальта уменьшилась от 48 до 39 %, что эквивалентно увеличению объема твердых фаз образца на 430 мм³. Однако объем новых твердых фаз должен быть больше этого значения, так как осаждение новых твердых фаз (уменьшение пористости) сопровождалось растворением базальта (увеличением пористости). Для отдельной оценки этих процессов предполагалось совместить КТ-модели образца до и после опыта с минимальными отклонениями, а затем произвести вычитания моделей. Вычитания “до опыта” минус “после опыта” и “после опыта” минус “до опыта” должны были обнаружить, соответственно, участки растворившегося базальта и новых твердых фаз. К сожалению, совместить модели для всего образца не удалось из-за деформации его нижней части в опыте. На профиле пористости после опыта проявились два минимума (рис. 5а), которые показали локальные места осаждения наибольшего количества новых твердых фаз на уровне воды и выше.

Основной объем пор в базальтовом цилиндре до опыта приходился на поры размером

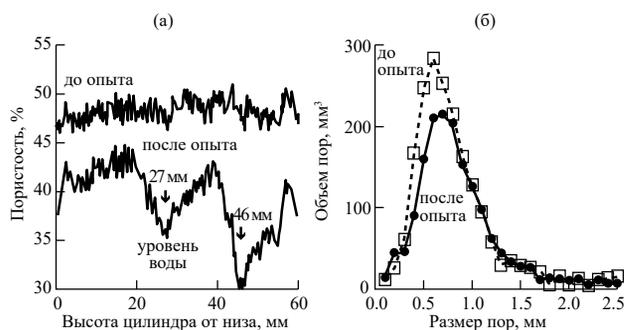


Рис. 5. Изменение пористости базальтового цилиндра по высоте (а) и распределение пор в этом цилиндре по размеру (б) до и после опыта ПБ-0.5 по данным КТ.

0.5–0.7 мм (рис. 5б). Здесь под размером поры подразумевается диаметр сферы с объемом, равным измеренному объему поры произвольной формы. После опыта максимум на рис. 5б несколько сместился и уменьшился так, что максимальное уменьшение объемов оказалось для пор размером 0.4–0.7 мм, т. е. именно в эти поры осаждались новые твердые фазы. Чтобы выяснить заполнение этих пор в опыте водой или паром, мы представили пористое пространство образца в виде пучка вертикальных базальтовых капилляров разного диаметра и вычислили высоту подъема воды в этих капиллярах по уравнению (Adamson, Gast, 1997):

$$h = 2\sigma \cos\theta / (\Delta\rho g r), \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение границы вода–пар, θ – угол смачивания водой базальта, $\Delta\rho$ – разность плотностей воды и пара, g – ускорение свободного падения, r – радиус капилляра. Для воды и базальта при 300 °С принято (Adamson, Gast, 1997; Mazurek et al., 2009; Wagner, Pruß, 2002): $\sigma = 0.0144$ Н/м, $\theta = 0$, $\Delta\rho = 665.9$ кг/м³, $g = 9.81$ м/с². Тогда для пор диаметром 0.4 и 0.7 мм значения h равны 22 и 13 мм, что меньше высоты образца над уровнем воды (33 мм). Это значит, что, например, поры размером 0.4 мм, расположенные на высоте < 22 мм от уровня воды, должны быть заполнены водой, а выше – паром. В последнем случае, однако, следует ожидать присутствие в порах также пленочной воды, смачивающей шероховатые стенки пор.

Осаждение новых твердых фаз в нижней части образца, диагностируемое по уменьшению пористости (рис. 5а), противоречит практическому отсутствию вторичных минералов на нижней половине бруска массивного базальта в опыте МБ-0.5, выполненном в тех же условиях. Противоречие может объясняться большей интенсивностью процесса в опыте ПБ-0.5 по сравнению с опытом МБ-0.5 вследствие большей площади поверхности образца (соответственно 643 и 25.8 см²).

Новыми твердыми фазами при растворении базальта должны быть не только кремнезем, но и другие минералы, содержащие, в частности, Fe и Al. По-видимому, именно эти минералы (оксиды, алюмосиликаты), обладающие низкой растворимостью, могли образоваться вблизи мест растворения базальта в нижней части образца, а кремнезем, как более растворимый (подвижный), успел переместиться выше в верхнюю его часть.

В верхней части образца ПБ-0.5 удалось совместить КТ-модели до и после опыта. Вычитание моделей показало, что новые твердые фазы появились в виде толстых (до 300 мкм) корочек на внешней стороне цилиндра и в виде тонких (≤ 40 мкм) корочек на некоторых стенках пор, а на других стенках пор редко встречались еще более тонкие (≤ 20 мкм) слои растворившегося базальта (рис. 6).

Изучение аншлифа этого сечения с помощью СЭМ-ЭДА показало, что основной новой твердой фазой, появившейся в опыте, является кремнезем в виде некристаллического опала-А, хотя величина t была значительно ниже его растворимости (рис. 1), т. е. поведение кремнезема здесь выглядело таким же парадоксальным, как и в предыдущем опыте. Опал-А отлагался на стенках пор внутри образца и на его краю слоями с промежутками (пустотами) между отдельными слоями опала-А, между слоем опала-А и базальтом (рис. 7). Местами опал-А замещался халцедоном (рис. 7б), который диагностирован по составу (Si, O) и характерной волокнистой форме кристаллов. Халцедон, в отличие от опала, содержал примеси Al и Na.

ОБСУЖДЕНИЕ

Парадоксальное поведение кремнезема, отмеченное в опытах МБ-0.5 и ПБ-0.5, наблюдалось

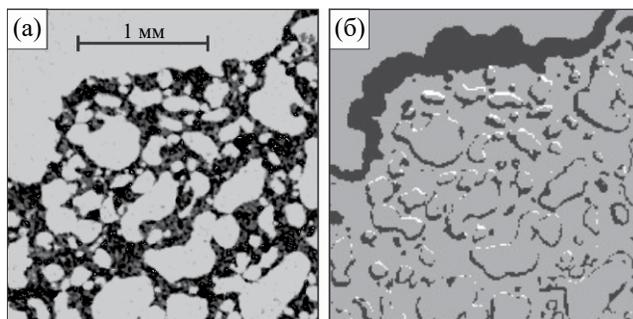


Рис. 6. Край томографического сечения пористого базальта (46 мм на рис. 5а) до опыта (а) и результат вычитания КТ-моделей до и после опыта ПБ-0.5 в этом же сечении (б). На рис. (а) твердые фазы темные, поры светлые. На рис. (б) участки появления кремнезема черные, участки исчезновения базальта белые, неизменные участки серые.

и раньше (Алексеев, Медведева, 2018; Alekseyev et al., 2022). В основе этого явления лежит преимущественное испарение тонкого (< 100 нм) слоя жидкости на краю мениска у границы жидкость–стенка–пар вследствие высокой теплопроводности этого слоя в условиях ослабленного расклинивающего давления (Plawsky et al., 2008). Лиофильная шероховатая или пористая поверхность смачивается жидкостью под действием капиллярных сил лишь по впадинам, оставляя выступы сухими (Vico et al., 2002). Это увеличивает суммарную длину границы жидкость–стенка–пар, т. е. усиливает испарение. Если в этих условиях испаряется водный раствор кремнезема, то осаждается его твердая фаза, которая обычно тоже является гидрофильной, шероховатой и пористой (Алексеев, Медведева, 2018). Поэтому твердый кремнезем тоже смачивается раствором, мениски перемещаются к новой поверхности, а процессы испарения раствора и осаждения твердой фазы продолжают (Alekseyev et al., 2022).

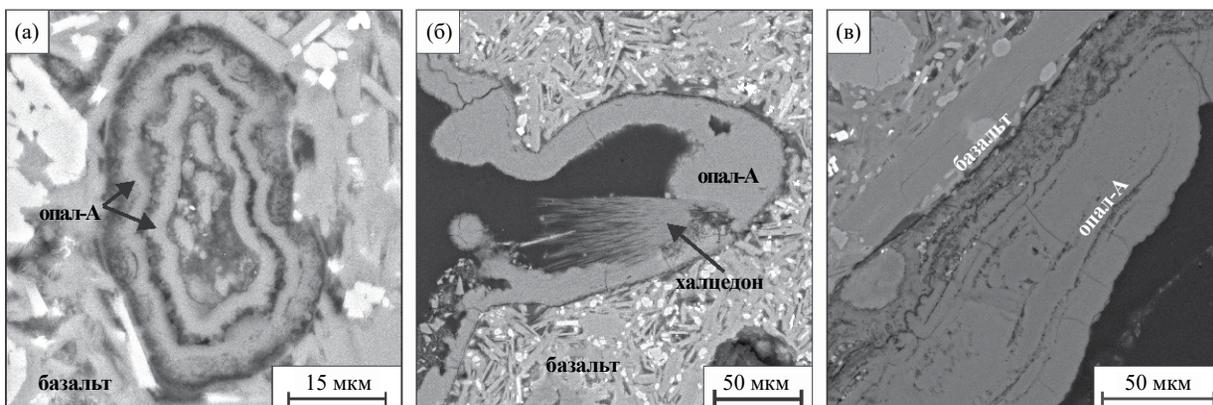


Рис. 7. СЭМ-изображения новообразований в аншлифе сечения пористого базальта (46 мм на рис. 5а) после опыта ПБ-0.5: (а) – агатопоподобная текстура опала-А в поре, (б) – замещение новообразованного опала-А халцедоном в поре, (в) – многослойная текстура опала-А на краю сечения. Темное – пустоты.

Эти процессы похожи на ползучесть соли (Qazi et al., 2019; van Enckevort, Los, 2013), но протекают в закрытой системе. Поэтому испарение инициирует не только приток свежего раствора в пленку из основного его объема, но также конденсацию воды на других участках водной поверхности, т. е. в объеме раствора происходит дистилляция (Alekseyev, 2023).

Экспериментальные данные настоящей работы вполне вписываются в эту схему, так как гидрофильность шероховатой стенки (базальта) подтверждается малым контактным углом (20) при смачивании базальта водой при 22 (Mazurek et al., 2009), а при более высокой температуре этот угол должен быть еще меньше (Adamson, Gast, 1997). Эксперименты с частичным погружением базальтовых образцов в воду представляют собой длительно функционирующие неравновесные системы, в которых кремнезем переходит в объем раствора в результате растворения нижней части базальта, переносится в пленке раствора в верхнюю часть в результате смачивания и осаждается там в результате испарения пленки. Для синтеза агата наиболее перспективной оказалась схема опыта ПБ-0.5, где образовался слоистый опал-А, который может рассматриваться в качестве предшественника агата, т.к. местами он уже начал превращаться в халцедон, типичный минерал агата. Однако для завершения процесса потребовались бы многие годы.

Описанный механизм может проявляться на поздней стадии гидротермального процесса после гетерогенезации (вскипания) флюида при уменьшении T и P (Drummond, Ohmoto, 1985; Hoshino et al., 2006), когда образуется граница вода – пар и возникают капиллярные силы. Преимущественными механизмами движения водного раствора в такой ненасыщенной пористой среде являются всасывание под действием капиллярных сил, пленочный перенос под действием расклинивающего давления, адсорбция/десорбция и испарение/конденсация (Климентов, Кононов, 1973; Wedekind et al., 2013). В этих условиях перенос растворенного кремнезема от места перехода его в раствор во вмещающей породе до места отложения в агатовой полости должен обеспечиваться в основном диффузией в поровом растворе, чему способствует высокая (до 80 %) пористость базальтов (Moitra, Houghton, 2021; Saar, Manga, 1999).

Особенность предлагаемого механизма образования агатов заключается в том, что необходимое для осаждения твердой фазы пересыщение раствора возникает только при попадании его в полость, когда раствор начинает испаряться, а транспорт SiO_2 к агатовой полости может осуществляться в области низких концентраций, что замедляет осаждение кремнезема в порах

вмещающей породы и блокировку пор. Величина пересыщения определяет модификацию осаждающегося кремнезема и механизм его осаждения (нуклеация гомогенная или гетерогенная, кристаллический рост нормальный, двумерными зародышами, на винтовых дислокациях или микроблочный). В свою очередь, механизм осаждения определяет форму, размер и ориентацию кристаллов, т. е. текстуру агатового слоя. Таким образом, полосчатость агатов, выраженная кварцевыми слоями с разной текстурой, фиксирует колебания пересыщения раствора, из которого эти слои осаждались.

На пересыщение в пленке раствора влияет отношение скоростей смачивания и испарения, которое может меняться в зависимости от гидрофильности, шероховатости и/или пористости стенок полости. При низком пересыщении кремнезем может осаждаться сразу в виде слоя халцедона или микрозернистого кварца. Тогда последующие порции раствора имеют возможность распространяться через поры новообразованной фазы под действием капиллярных сил, а область испарения (осаждения SiO_2) смещается к выходам пор этой фазы в агатовую полость, что стимулирует образование последующего слоя халцедона и т. д.

При большом пересыщении пленочного раствора кремнезем осаждается в виде опала-А, что наблюдалось в опыте ПБ-0.5. Однако, первоначально, свежесосажденный кремнезем представлял собой, вероятно, гладкий гелевый слой, покрытый пленкой раствора, которая не испарялась, т. к. толщина ее была больше 100 нм. Требовалось некоторое время для старения (дегидратации) геля и превращения его в твердый пористый опал-А с шероховатой поверхностью (рис. 4а). Твердый кремнезем тоже гидрофилен (Friedman et al., 2013), т. е. пленка раствора на нем должна сохраняться, но, располагаясь уже во впадинах шероховатой поверхности, она приобретает способность испаряться и отлагать новый слой кремнезема, так как на краях менисков у выступов появляются границы опал-А–раствор–пар, вблизи которых толщина пленки < 100 нм. Процесс дистилляции, сопровождающий испарение, уменьшает концентрацию SiO_2 в поровом растворе предыдущего слоя, что стимулирует реакции фазовых превращений опал-А \rightarrow опал-С \rightarrow кварц (халцедон) (Алексеев, Медведева, 2018). В реакциях фазовых превращений кремнезема площади поверхности первичных и вторичных минералов должны соответственно уменьшаться и увеличиваться, что стимулирует дальнейшее снижение пересыщения порового раствора, изменение размера и формы осаждающихся кристаллов и, как результат, появление вторичной полосчатости. Для этой стадии может оказаться

пригодной математическая модель, первоначально предназначенная для описания раскристаллизации плотного геля кремнезема с образованием полос, состоящих из скрученных и нескрученных кристаллов кварца (Merino, Wang, 2001). Согласно нашей гипотезе, концентрические слои агата образуются, если полость пустая, а раствор присутствует только в виде пленки на стенках полости или на образовавшемся ранее слое кремнезема. Если на дне полости находится немного объемного раствора, возможно образование горизонтальной слоистости (уругвайский тип), но детали этого варианта мы не прорабатывали. Если агатовая полость имеет связь с земной поверхностью (через серию мелких трещин, например), испарение должно распространяться на весь пленочный раствор в полости. Тогда процесс переноса кремнезема в полость может быть похож на образование соляной корки на поверхности почвы (Dai et al., 2016).

Пересыщение раствора в пленке и в порах новообразованного кремнезема зависит также от диффузионного притока SiO_2 из порового раствора вмещающих пород. Этот приток не может быть однородным из-за начальной неоднородности вмещающей породы по составу и распределению пор. Со временем конфигурация этой неоднородности может меняться вследствие растворения первичных минералов и осаждения вторичных, а также в результате эволюции самой гидротермальной системы (изменение T , P , состава раствора). В частности, низкая скорость диффузии SiO_2 во вмещающей породе в каком-либо участке вблизи агатовой полости (например, из-за низкой локальной пористости) может вызвать локальное уменьшение толщины агатовых слоев рядом с этим участком вплоть до их полного выклинивания. Эта причина может быть альтернативным объяснением механизма образования “инфильтрационных каналов”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор природных исследований агатов позволил суммировать основные их свойства и условия образования в базальтах: чередование полос микрогранулярного и микроволокнистого (халцедон) кварца, скручивание и сферолитовый рост волокон халцедона, нахождение в газовых пузырях затвердевшей лавы, привнос кремнезема для агатов из вмещающих пород, невысокие температуры образования (25–230 °С).

Критический анализ механизмов образования агатов показал, что гипотеза раскристаллизации включений кварцевого стекла противоречит более высокой температуре плавления кремнезема по сравнению с температурой магмы. Гипотеза осаждения кремнезема из пульсирующего

глубинного раствора гейзерного типа при уменьшении температуры противоречит данным о мобилизации SiO_2 для агатов из вмещающих пород. Гипотезы изначально гелевого состояния кремнезема в полостях имеют трудности в объяснении, как это состояние получилось и почему часто отсутствуют центральные полости в агатах, которые должны возникать при раскристаллизации геля.

Наиболее адекватной кажется гипотеза послойного осаждения и раскристаллизации геля кремнезема (Walger et al., 2009), так как она, в согласии с природными и экспериментальными исследованиями, предлагает вмещающие породы (в частности, базальты) в качестве источника SiO_2 для агатов. Растворение базальтов в экспериментах действительно приводит к извлечению кремнезема в раствор с последующим осаждением его в виде аморфной фазы совместно с другими вторичными минералами. Скорость растворения зависит от температуры, pH и времени (влияние пассивирующего слоя), но процесс не ограничен равновесием раствора с первичными минералами (плагиоклазами, пироксенами, оливинами), которые являются метастабильными и должны полностью превратиться в стабильные вторичные минералы.

В случае образования агатов существует проблема беспрепятственного перемещения SiO_2 от вмещающего базальта к агатовым полостям в пересыщенном или коллоидном растворе без закупорки пор осаждающимся кремнеземом. Другая проблема связана с первоначальным осаждением SiO_2 в виде аморфной фазы (опала-А), что предполагает последующее ее превращение сначала в опал-С, а затем в халцедон, но не в стабильный кварц. Третья проблема связана с механизмом образования полосчатости агатов.

Чтобы прояснить некоторые из этих вопросов, выполнены эксперименты по растворению образцов базальта в течение 4 мес. при 300 °С. Брусок массивного базальта, погруженный в воду целиком, не претерпел заметных изменений, но погруженный наполовину, покрылся в верхней части корками опала-А, опала-С и кварца, хотя концентрация растворенного кремнезема была ниже растворимости стабильного кварца. Похожий результат был в опыте с цилиндром пористого базальта, погруженным в воду наполовину, но кремнезем был представлен некристаллическим опалом-А, который образовал агатоподобные слоистые текстуры в порах и на поверхности образца выше уровня воды и местами превратился в халцедон, основной минерал агатов.

Результаты экспериментов интерпретируются в рамках гипотезы дистилляции, которая инициируется преимущественным испарением тонкого слоя раствора на краю мениска и усиливается при смачивании раствором

шероховатой или пористой поверхности. Согласно гипотезе, слой аморфного кремнезема, образовавшийся в результате дистилляции, превращается в одну из более стабильных фаз (волоконистый халцедон или микрозернистый кварц) в зависимости от пересыщения раствора в порах этого слоя. Пересыщение зависит от отношения площадей поверхности первичного и вторичного минерала, а также от скорости диффузионного притока SiO_2 из растворяющейся вмещающей породы. Приток SiO_2 зависит от расположения основных мест извлечения и путей транспорта SiO_2 , а расположение это может меняться в результате реакций растворения/осаждения.

Авторы благодарят И.Н. Кигая, Э.М. Спиридонова, В.И. Ракина, рецензентов и научного редактора за критические замечания, А.Ю. Бычкова и А.Ю. Белякова за предоставленные образцы базальтов, Т.Г. Кузьмину и С.А. Куликову за рентгенофлюоресцентный и рентгенографический анализы твердых фаз.

Работа выполнена в соответствии с госбюджетным планом ГЕОХИ РАН.

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р. (1982) Химия кремнезема. Ч. 2. М.: Мир, 712 с.
- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода–порода. *Геохимия*. **64**(4), 343–355.
- Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and nanofluids in water–rock interactions. *Geochem. Int.* **57**(4), 357–368.
- Алексеев В.А. (2023) Перенос металлов в гидротермальных условиях в виде коллоидных частиц и пересыщенных истинных растворов. *Геохимия*. **68**(6), 608–621.
- Alekseyev V.A. (2023) Transfer of metals under hydrothermal conditions in the form of colloidal particles and super-saturated true solutions. *Geochem. Int.* **61**(6), 630–642.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц–вода–пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия*. (2), 147–159.
- Alekseyev V.A., Medvedeva L.S. (2018) Silica distribution in the system quartz–water–vapor depending on the temperature gradient. *Geochem. Int.* **56**(2), 136–147.
- Алексеев В.А., Бурмистров А.А., Громьяк И.Н. (2021) Превращение кварца в опал у границы вода–пар. *Геохимия*. **66**(4), 329–340.
- Alekseyev V.A., Burmistrov A.A., Gromiak I.N. (2021) Quartz transformation into opal at the water–vapor interface. *Geochem. Int.* **59**(4), 377–387.
- Бетехтин А.Г. (1950) Минералогия. М.: Госгеолиздат, 956 с.
- Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. (1982) Минералогия, макро- и микроморфологические особенности агатов. *Труды минералогического музея. Выпуск 30. Новые данные о минералах СССР* (ред. Барсанов Г. П., Чистякова М. В.). М.: Наука, с. 3–26.
- Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. (1987) Агаты. М.: Недра, 368 с.
- Григорьев Д.П. (1961) Онтогенез минералов. Львов: Изд. Львов. ун-та. 284 с.
- Кантор Б.З. (2006) К проблеме генезиса агатов (новые данные). *Новые данные о минералах*. (41), 145–153.
- Кантор Б.З. (1997) Беседы о минералах. М.: Астрель, 131 с.
- Кига́й И.Н. (2017) Об условиях образования агатов. *Минералогия*. **3**(2), 75–90.
- Кига́й И.Н. (2020) Проблемы гидротермального рудообразования. Учебное пособие. М.: МАКС Пресс.
- Кига́й И.Н., Тагиров Б. Р. (2010) Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов. *Петрология*. **18**(3), 270–281.
- Киевленко Е.Я. (1980) Поиски и оценка месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: Недра, 166 с.
- Климентов П.П., Кононов В. М. (1973) Динамика подземных вод. М.: Высшая школа, 440 с.
- Корост Д.В., Арискин А.А., Пшеницын И.В., Хомяк А.Н. (2019) Рентгеновская компьютерная томография как метод реконструкции 3d-характеристик рассеянных сульфидов и шпинелида в плагиодунитах Йоко-Довыренского интрузива. *Петрология*. **27**(4), 401–419.
- Малеев М.Н. (1971) Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука.
- Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней. Вып. II. Агат (1976) М.: Министерство геологии СССР.
- Набоко С.И. (1959) Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. М.: АН СССР.
- Набоко С.И., Сильниченко В.Г. (1957) Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головнина на острове Кунашир. *Геохимия*. (3), 253–256.
- Спиридонов Э.М. Генетические типы месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: изд. МГУ. 2000. 61 с.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д., Фролова Ю.В., Семиконенных Е.С. (2014) Агаты в метавулканитах: геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами. *Вестник РФФИ. Спецвыпуск*. 66 с.
- Спиридонов Э.М. (2019) Явления расщепления кристаллов при их росте – результат совместного действия эффектов Штернберга–Пунина и Ребиндера. *ДАН*. **485**(5), 619–620.

- Степанов В.И. (1970) О происхождении так называемых “колломорфных” агрегатов минералов. *Онтогенетические методы изучения минералов* (ред. А. Г. Жабин). М.: Наука, 1970. с. 198–206.
- Чухров Ф.В. (1955) Коллоиды в земной коре. М.: АН СССР, 671 с.
- Adamson A.W., Gast A.P. (1997) Physical chemistry of surfaces. 6th ed. John Wiley & Sons. New York.
- Alekseyev V.A. (2023) Spontaneous solution distillation in a closed silica-water system at the water-vapor interface: Review of experimental studies. In: *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, Planetary Sciences*. (eds. V.P. Kolotov and N.S. Bezaeva). Springer, 175–186.
- Alekseyev V.A., Balashov V.N., Medvedeva L.S., Opolchentsev A.M. (2022) Natural distillation of solutions and opal formation in closed vapor-liquid hydrothermal systems. *Geochem. Int.* **60**(13), 1391–1412.
- Berger G., Claparols C., Guy C., Daux V. (1994) Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long-term alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(22), 4875–4886.
- Bettermann P., Liebau F. (1975) The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contr. Mineral. Petrol.* **53**, 25–36.
- Bico J., Thiele U., Quéré D (2002) Wetting of textured surfaces. *Colloids Surfaces A* **206**, 41–46.
- Campbell A.S., Fyfe W.S. (1960) Hydroxyl ion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica; a possible high temperature pH indicator. *Am. Miner.* **45**(3–4), 464–468.
- Carr R.M., Fyfe W.S. (1958) Some observations on the crystallization of amorphous silica. *Am. Miner.* **43**(9–10), 908–916.
- Chukhrov F.V. (1966) Present views on colloids in ore formation. *Intern. Geol. Rev.* **8**(3), 336–345.
- Dai S., Shin H., Santamarina J. (2016) Formation and development of salt crusts on soil surfaces. *Acta Geotechnica.* **11**(5), 1103–1109.
- Drummond S.E., Ohmoto H. (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.* **80**, 126–147.
- Ducasse T., Gourgiotis A., Pringle E., Moynier F., Frugier P., Jollivet P., Gin S. (2018) Alteration of synthetic basaltic glass in silica saturated conditions: Analogy with nuclear glass. *Appl. Geochem.* **97**, 19–31.
- Elliston J. (2018) Hydration of silica and its role in the formation of quartz veins – Part 1. *Substantia.* **2**(2), 43–71.
- Elliston J. (2019) Hydration of silica and its role in the formation of quartz veins – Part 2. *Substantia.* **3**(1), 63–94.
- Flörke O.W. (1972) Transport and deposition of SiO₂ with H₂O under supercritical conditions. *Krist. Tech.* **7**(1–3), 159–166.
- Flörke O.W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. *Contr. Mineral. Petrol.* **80**(4), 324–333.
- Fournier R.O. (1977) Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics.* **5**(1–4), 41–50.
- French M.W., Worden D.R., Lee D.R. (2013). Electron backscatter diffraction investigation of length-fast chalcedony in agate: Implications for agate genesis and growth mechanisms. *Geofluids.* **13**(1), 32–44.
- Friedman S.R., Khalil M., Taborek P. (2013) Wetting transition in water. *Phys. Rev. Lett.* **111**(22), art. No 226101.
- Frondel C. (1982) Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz). *Am. Miner.* **67**(11–12), 1248–1257.
- Gíslason S.R., Heaney P.J., Veblen D.R., Livi K.J.T. (1993) The difference between the solubility of quartz and chalcedony: The cause? *Chem. Geol.* **107**(3–4), 363–366.
- Gliozzo E. (2019) Variations on the silica theme: Classification and provenance from Pliny to current supplies. In: *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 20: The Contribution of Mineralogy to Cultural Heritage*. (eds. G. Artioli and R. Oberti). P. 13–85.
- Götze J., Möckel R., Pan Y. (2020) Mineralogy, geochemistry and genesis of agate—a review. *Minerals.* **10**(11), art. No 1037.
- Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994) NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys. Chem. Minerals.* **21**, 166–175.
- Gudbrandsson S., Wolff-Boenisch D., Gíslason S.R., Oelkers E.H. (2011) An experimental study of crystalline basalt dissolution from 2 ≤ pH ≤ 11 and temperatures from 5 to 75 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**(19), 5496–5509.
- Gysi A.P., Stefánsson A. (2012) Mineralogical aspects of CO₂ sequestration during hydrothermal basalt alteration – An experimental study at 75 to 250 °C and elevated pCO₂. *Chem. Geol.* **306–307**, 146–159.
- Heaney P.J. (1993) A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contr. Mineral. Petrol.* **115**(1), 66–74.
- Heaney P.J., Davis A.M. (1995) Observation and origin of self-organized textures in agates. *Science.* **269**(5230), 1562–1565.
- Hoshino K., Itami T., Shiokawa R., Watanabe M. (2006) A possible role of boiling in ore deposition: A numerical approach. *Resour. Geol.* **56**, 49–54.
- Howard C.B., Rabinovitch A. (2018) A new model of agate geode formation based on a combination of morphological features and silica sol-gel experiments. *Eur. J. Mineral.* **30**(1), 97–106.
- Kigai I.N. (2019) The genesis of agates and amethyst geodes. *Can. Mineral.* **57**(6), 867–883.
- Liesegang R.E. (1915) Die Achate. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 122 p.
- Lu Taijing, Sunagawa I. (1994) Texture formation of agate in geode. *Mineral. J.* **17** (2), 53–76.
- Manning C.E. (1994) The solubility of quartz in H₂O in the lower crust and upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58** (22), 4831–4839.

- Mazurek A., Pogorzelski S.J., Boniewicz-Szmyt K. (2009) Adsorption of natural surfactants present in sea waters at surfaces of minerals: Contact angle measurements. *Oceanologia*. **51**(3), 377–403.
- Merino E., Wang Y. (2001) Self-organization in rocks: occurrences, observations, modeling, testing – with emphasis on agate genesis. In: “*Non-equilibrium processes and dissipative structures in geoscience*”, Yearbook “Self-Organization”, Vol. 11 (eds. H.J. Krug and J.H. Kruhl). Duncker & Humblot, Berlin, 13–45.
- Mizutani S. (1970) Silica minerals in the early stage of diagenesis. *Sedimentology*. **15**(3–4), 419–436.
- Mysen B. (2022) Fluids and physicochemical properties and processes in the Earth. *Prog. Earth. Planet. Sci.* **9**, art. No 54.
- Moitra P., Houghton B.F. (2021) Porosity-permeability relationships in crystal-rich basalts from Plinian eruptions. *Bull. Volcanol.* **83**(11), art. No 71.
- Moxon T., Palyanova G. (2020) Agate genesis: A continuing enigma. *Minerals*. **10**(11), art. No 953.
- Nacken R. (1948) Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln. *Natur und Volk*. **78**, 2–8.
- Oehler J.H. (1976) Hydrothermal crystallization of silica gel. *Bull. Geol. Soc. Am.* **87**(8), 1143–1152.
- Okamoto A., Saishu H., Hirano N., Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**(13), 3692–3706.
- Ortoleva P., Chen Y., Chen W. (1994). Agates, geodes, concretions and orbicules: Self-organized zoning and morphology. In: *Fractals and Dynamic Systems in Geoscience* (ed. Kruhl J.H.). Springer, Berlin, Heidelberg, 283–305.
- Pabian R.K., Zarins A. (1994) Banded Agates – Origins and Inclusions. Educational Circular. No 12. University of Nebraska: Lincoln, NE, USA, 32 p.
- Phukan M., Vu H.P., Haese R.R. (2021) Mineral dissolution and precipitation reactions and their net balance controlled by mineral surface area: An experimental study on the interactions between continental flood basalts and CO₂-saturated water at 80 bars and 60 ° C. *Chem. Geol.* **559**, art. No 119909.
- Plawsky J.L., Ojha M., Chatterjee A., and Wayner Jr.P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. *Chem. Eng. Commun.* **196**, 658–696.
- Plyasunov A.V. (2012) Thermodynamics of Si(OH)₄ in the vapor phase of water: Henry's and vapor-liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **77**, 215–231.
- Qazi M.J., Salim H., Doorman C.A. W., Jambon-Puillet E., Shahidzadeh N. (2019) Salt creeping as a self-amplifying crystallization process. *Sci Adv.* **5**(12), eaax1853.
- Ryzhenko B.N., Barsukov V.L., Knyazeva S.N. (2000) Chemical characteristics (composition, pH, and Eh) of the water-rock system: III. Pyroxenite-water and dunite-water systems. *Geochem. Int.* **38**(6), 560–583.
- Saar M.O., Manga M. (1999) Permeability-porosity relationship in vesicular basalts. *Geophys. Res. Letters*. **26**(1), 111–114.
- Schaefer D.W. (1989) Polymers, fractals, and ceramic materials. *Science*. **243**(4894), 1023–1027.
- Schmidt P., Slodczyk A., Le 'a V., Davidson A., Puaud S., Sciau P. (2013) A comparative study of the thermal behaviour of length-fast chalcedony, length-slow chalcedony (quartzine) and moganite. *Phys. Chem. Miner.* **40**, 331–340.
- Smirnov S.Z., Thomas V.G., Kamenetsky V.S., Kozmenko O.A., Large R.R. (2012) Hydrosilicate liquids in the system Na₂O-SiO₂-H₂O with NaF, NaCl and Ta: Evaluation of their role in ore and mineral formation at high T and P. *Petrology*. **20**(3), 271–285.
- Sparks R.S.J. (1978) The dynamics of bubble formation and growth in magmas: A review and analysis. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **3**, 1–37.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.-M. (2001) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chem. Geol.* **176**(1–4), 235–263.
- Tsuzuki Y., Ogasawara K. (1987) Dissolution experiments on albite and basalt glasses at various temperatures and their application to hydrothermal alteration in geothermal fields. *Geochem. J.* **21**(6), 261–281.
- Van Enckevort W., Los J. (2013) On the creeping of saturated salt solutions. *Cryst. Growth Des.* **13**(5), 1838–1848.
- Wagner W. and Pruß A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **31**(2), 387–535.
- Walger E., Mattheß G., Von Seckendorff V., Liebau F. (2009) The formation of agate structures: Models for silica transport, agate layer accretion, and for flow patterns and flow regimes in infiltration channels. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **186**(2), 113–152.
- Wang Y., Merino E. (1990) Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **54**(6), 1627–1638.
- Wedekind W., López-Doncel R., Dohrmann R., Kocher M. (2013) Weathering of volcanic tuff rocks caused by moisture expansion. *Environ. Earth Sci.* **69**, 1203–1224.
- White J.F., Corwin J.F. (1961) Synthesis and origin of chalcedony. *Am. Miner.* **46**, 112–119.
- Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *J. Sediment. Petrol.* **55**(3), 312–321.
- Williams L.A., Parks G.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, I. Solubility controls. *J. Sediment. Petrol.* **55**(3), 301–311.
- Zhang X., Ji L., He X. (2020) Gemological characteristics and origin of the Zhanguohong agate from Beipiao, Liaoning province, China: A combined microscopic, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic study. *Minerals*. **10**(5), art. No 401.

PHYSICO-CHEMICAL MECHANISMS OF FORMATION OF CONCENTRICALLY BANDED AGATES IN BASALTS: HYPOTHESES AND EXPERIMENTS

© 2025 V. A. Alekseyev^{a, *}, D. V. Korost^{b, **}, N. V. Stepanov^c, A. V. Mokhov^a, I. N. Gromyak^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Kosygina str., 19, Moscow, 119991 Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University,
Vorobyovy Gory, 1, Moscow, 119234 Russia*

^c*Moscow Automobile and Road Building State University,
Leningradsky Prospekt, 64, Moscow, 125319 Russia*

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

**dkorost@mail.ru

Received June 8, 2024; revised October 3, 2024; accepted November 13, 2024

Based on the literature data, the main properties of agates and the conditions of their formation are summarized, and a critical analysis of the hypotheses of agate formation is performed. The hypothesis of layered deposition and crystallization of silica extracted from the host rock (in particular, basalt) turned out to be the most adequate. However, difficulties remained in explaining the movement of SiO₂ from the host basalt to the agate cavities, the causes of SiO₂ deposition, the role of phase transformations and the mechanism of banding formation. To clarify these issues, experiments were performed on the dissolution of basalt samples in water for 4 months at 300 °C. The formation of silica was noticeable only in experiments where the basalt sample was half submerged in water. In particular, amorphous silica (opal-A) was deposited in the pores and on the surface of the sample above the water level, which formed agate-like layered textures and was replaced in places by chalcedony. The experimental results are explained within the framework of the distillation hypothesis, which may be suitable for the formation of agates. The hypothesis combines the possibilities of SiO₂ transfer in low concentrations and SiO₂ deposition in high concentrations, and also explains the banding of agate by fluctuations in the balance of supply and consumption of dissolved silica in precipitation and phase transformation reactions.

Keywords: Earth Sciences, Geochemistry, Geology, Mineralogy, Petrology, Volcanology

УДК 550.4.02

ИДЕИ АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА О РАЗВИТИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ В 70-е ГОДЫ ПРОШЛОГО СТОЛЕТИЯ

© 2025 г. Л. Д. Виноградова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия
e-mail: loriانا.vinogradova@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.11.2024 г.

После доработки 18.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

*Земля наша древняя обитель, колыбель разума.
Выйдя за ее пределы,
шагнув в безбрежные просторы Вселенной,
человек особенно ясно понял: нет у него другого дома,
по крайней мере в пределах Солнечной системы.
А значит, нет и альтернативы:
защищать или не защищать свой дом от гибели,
в каком бы облике она не явилась —
термоядерной войны или серых клубов дыма¹.*

А. П. Виноградов

Особенно большое внимание начиная с конца 60-х годов прошлого столетия академик А. П. Виноградов (рис. 1) стал уделять экологическим проблемам в связи с загрязнениями окружающей среды, которые явились результатом усиливающегося антропогенного воздействия.

Он публикует статьи в научных журналах, выступает с докладами как на заседаниях Президиума, так и на Общих собраниях Академии наук СССР, публикует краткий курс из 13 лекций “Человек и биосфера” с целью ознакомить студентов МГУ имени М. В. Ломоносова с проблемами, возникающими в результате загрязнения окружающей среды; выступая с докладом на XXI Пагуошской конференции (Румыния, Синая, 26.08.1971), А. П. Виноградов поднимает не менее важную проблему радиоактивного загрязнения биосферы, возникающего при проведении испытаний ядерного оружия в трех средах: атмосфере, под

землей и под водой, а также сбросов радиоактивных отходов в моря и океаны.

Огромный резонанс имела концептуальная статья А. П. Виноградова “Технический прогресс и защита биосферы”, опубликованная во всех центральных газетах и в научных журналах, а также доклад на эту же тему, сделанный на Общем собрании Академии наук СССР 21 июня 1973 г.

В докладе А. П. Виноградов дал полную характеристику загрязнению биосферы и причинам их возникновения, которые приобрели глобальный характер; а также рассмотрел мероприятия, проводимые в СССР в международном масштабе для ликвидации последствий этих загрязнений. Волновали ученого и социальные аспекты загрязнения окружающей среды, решение которых он видел в развивающемся с середины XX столетия международном сотрудничестве в области охраны биосферы.

В 1973 г. А. П. Виноградов возглавил Научный совет АН СССР по проблемам биосферы.

В архиве РАН, среди писем А. П. Виноградова как заведующего кафедрой геохимии геологического факультета МГУ было обнаружено одно весьма интересное письмо,

¹ Виноградова Л. Д. Вклад академика А. П. Виноградова в решение программы “Человек и биосфера”. Проблемы загрязнения объектов окружающей среды тяжелыми металлами. Труды международной конференции 28–30 сентября 2022. Тула: ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2022. С. 21.



Рис. 1. Академик А. П. Виноградов (1895–1975).

адресованное первому проректору МГУ, члену-корреспонденту АН СССР Е. М. Сергееву (рис. 2), с предложениями организовать новое направление в тематике МГУ “Взаимодействие человека и биосферы”², а также отдел математических моделей биоценозов в проблемной лаборатории кафедры геохимии.

Вот это письмо (дано полностью, публикуется в авторской редакции).

**“ПЕРВОМУ ПРОРЕКТОРУ МГУ ЧЛ.-КОРР.
АН СССР Е. М. СЕРГЕЕВУ**

В связи с прогрессом цивилизации и ростом народонаселения непреднамеренное воздействие человека на среду уже достигло колоссальных масштабов и накладывает ряд ограничений на хозяйственную деятельность людей. Здесь имеется ряд проблем, которые требуют скорейшего научного решения.

Прежде всего, это исследование процессов, связанных с изменениями климата, связанными с ростом производимой энергии и загрязнением атмосферы. Так в настоящее время человечество производит количество энергии, составляющее всего 0.01 % от энергии падающей на Землю от Солнца. Однако, при существующих темпах

² По определению В. И. Вернадского, биосфера — одна из оболочек Земли, находящаяся на границе атмосферы, гидросферы и литосферы, занятая живым веществом, т. е. совокупностью всех живых организмов, населяющих планету: растений, животных и человека.

роста через 60–70 лет эта величина достигнет 1–4 %, что приведет к повышению средней температуры поверхности Земли до 20–25 °С. Это прежде всего скажется на равновесии биогеоценозов, особенно средних широт, где климат станет ближе к тропическому. Поэтому определение границы общего энергопотребления и темпов прироста энергии может быть произведено лишь с учетом возможностей планомерной подстройки биогеоценозов, как культурных, так и диких.

Похолодание, связанное с промышленным загрязнением атмосферы пылью, по-видимому, уже началось. Мы, естественно, не можем позволить, чтобы этот процесс продолжался и далее, так как это приведет к уменьшению продуктивности биоценозов и сокращению производства продуктов питания.

Засорение атмосферы пылью является частью общей проблемы химического заражения биосферы, которое происходит прежде всего вследствие искусственной дифференциации вещества. Здесь достаточно привести такой пример. Объем ежегодно выплавляемой в настоящее время стали приближается к громадной величине — 0.5 млрд тонн, что уже составляет 10 % железа, извлекаемого живым веществом биосферы. От 10 до 25 % ежегодно выплавляемого железа уходит на возмещение потерь металлофонда, которые происходят в результате истирания, коррозии, потерь при плавлении и т.д. Если аналогичным образом процесс будет продолжаться и далее, то через 60–70 лет количества потерянного железа будет достаточно, чтобы увеличить его концентрацию во всех почвах земного шара в 2 раза. Количество же потерянных таких токсических элементов, как свинец и ртуть окажется достаточным, чтобы увеличить концентрацию первого во всех почвах земного шара в 20 раз, а второго в 100 раз.

Еще более серьезной оказывается опасность засорения водоемов, так как токсические концентрации многих элементов в воде ничтожны. Концентрация свинца в Мировом океане уже возросла за последние годы в 10 раз, что явилось одной из причин исчезновения 40 % его обитателей. Ликвидация химической загрязненности среды радикально может быть произведена лишь с созданием промышленных районов с постоянной циркуляцией вещества между сферами потребления и производства (цикл: сырье-продукт-использованный продукт-сырье должен господствовать на всех уровнях). Степень разомкнутости хозяйственных циклов, которая в настоящее время очень высока и даже для железа, где имеются максимальные показатели (около 50 % стали выплавляется из металлолома), может быть определена лишь исходя из утилизационных способностей биогеохимических циклов.

Исследование структур биогеоценозов, созданных природой в течение миллиардов лет эволюции, позволит нам также подойти к решению задачи построения и регулирования хозяйственных ценозов.

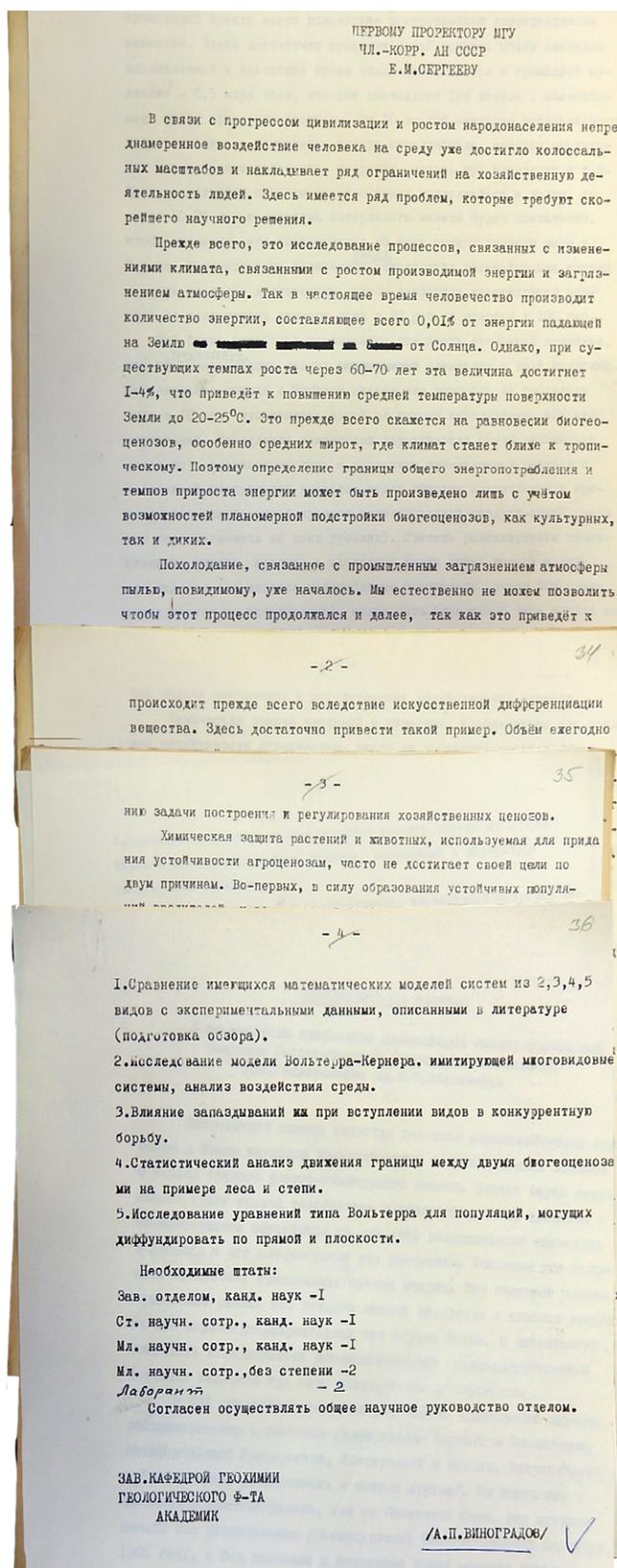


Рис. 2. Фотокопия письма академика А. П. Виноградова.

Химическая защита растений и животных, используемая для придания устойчивости агроценозам, часто не достигает своей цели по двум причинам. Во-первых, в силу образования устойчивых популяций вредителей, и, во-вторых, в связи с компенсаторными реакциями в биоценозе. Это заставляет повторять применение ядохимикатов, наращивая концентрацию, что в конечном итоге отравляет всю систему и нарушает биогеохимические циклы.

Таким образом, исходя из выше сказанного, исследование биогеоценозов (или что эквивалентно биогеохимических циклов, которые в основном осуществляются посредством цепей питания) является центральной задачей проблемы взаимодействия человека и биосферы.

Чтобы иметь возможность проводить планомерное вмешательство в жизнь биогеоценозов и не иметь нежелательных последствий, необходимо построение математических моделей биогеоценозов. В результате мы сможем, при наличии достаточно полных сведений о процессах, протекающих в рамках некоторого ценоза, и наличии необходимых начальных данных, рассчитать каким будет состояние данного ценоза в будущем. Это позволит подобрать нужные воздействия и откроет пути к построению идеальных биогеоценозов для жизни человека.

Учитывая выше сказанное является естественным и необходимым иметь в университете тему: "Взаимодействие человека и биосферы", которая является важной геохимической проблемой, и организовать отдел математических моделей биоценозов в проблемной лаборатории³ кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Ниже приводится программа исследований, которая должна быть осуществлена в первую очередь и необходимые штаты.

1. Сравнение имеющихся математических моделей систем из 2, 3, 4, 5 видов с экспериментальными данными, описанными в литературе (подготовка обзора).

2. Исследование модели Вольтерра-Кернера⁴, имитирующей многовидовые системы, анализ воздействия среды.

3. Влияние запаздываний при вступлении видов в конкурентную борьбу.

³ В 1967 г. усилиями А. П. Виноградова и М. Г. Валяшко при кафедре была создана проблемная лаборатория экспериментальной геохимии, что существенно укрепило физико-химическое направление исследований кафедры.

⁴ Кернер Пьер — специалист по эволюционной генетике, основоположник использования статистической механики в экологии, выбрал в качестве "микроскопических" уравнений динамики математическую модель Лотки-Вольтерры, которые независимо друг от друга (Лотка в 1925 г., Вольтерра в 1926 г.) предложили модель взаимного существования двух популяций типа "хищник — жертва".

4. *Статистический анализ движения границы между двумя биогеоценозами на примере леса и степи.*

5. *Исследование уравнений типа Вольтерра⁵ для популяций, могущих диффундировать по прямой и плоскости.*

Необходимые штаты:

Зав. отделом, канд. наук – I

Ст. научн. сотр., канд. наук – I

Мл. научн. сотр., канд. наук – I

Мл. научн. сотр., без степени – 2

Лаборант – 2

*Согласен осуществлять
общее научное руководство отделом.*

**ЗАВ. КАФЕДРОЙ ГЕОХИМИИ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО Ф-ТА
АКАДЕМИК**

/А. П. Виноградов/

Архив РАН. Ф. 1691. Оп. 2. Л. 33–36.

К сожалению, письмо А. П. Виноградова не датировано. Исходя из терминологии письма, можно с уверенностью сказать, что оно было написано не ранее 1971 г., после принятия программы “Человек и биосфера” на 16-й сессии Генеральной конференции ЮНЕСКО”. Кроме того, в архивной описи № 2 (письма, переписка) фонда А. П. Виноградова № 1691 Архива РАН нет ответа Е. М. Сергеева⁶. Не была также поставлена тема “Математическое моделирование биоценозов” в проблемной лаборатории кафедры, а ее сотрудники начали заниматься экологическими проблемами только через 15 лет после ухода А. П. Виноградова из жизни – Экологическая геохимия начала 90-х годов прошлого столетия.

Складывается такое впечатление, что это письмо по каким-то неясным причинам не было отправлено.

* Отсутствует номер архивного дела.

⁵ Вольтерра Вито (1860–1940) – итальянский математик и физик, член Национальной академии дел Линчеи (1899), ин. член Лондонского Королевского общества (1910), Парижской АН (1917), ин. член Петербургской АН (1908), почетный член АН СССР (1926). Уравнение Вольтерры – специальный тип интегральных уравнений. Находят применение в демографии, изучении вязкоупругих материалов, в актуарной науке с помощью уравнения обновления и в механике жидкости для описания поведения потока вблизи границ конечного размера.

⁶ Сергеев Е. М. (1914–1997) – проректор по научно-учебной работе естественных факультетов МГУ (1964–1969), первый проректор МГУ (1969–1978), академик (1979), инициатор строительства нового здания МГУ на Воробьевых горах.

Очень жаль, что такая детально разработанная проблема, изложенная в письме, не получила своего жизненного воплощения.

Надо отметить, что как выдающийся естествоиспытатель А. П. Виноградов своей деятельностью оказал большое влияние на изучение и развитие экологических проблем и вопросов защиты биосферы во всех сферах антропогенной деятельности человека.

Президент Академии наук СССР М. В. Келдыш⁷ высоко ставил деятельность А. П. Виноградова как уникального специалиста в области экологии. Выступая на Общем собрании Академии наук, проходившем 25–28 мая 1971 г. в поддержку кандидатуры А. П. Виноградова при переизбрании его на второй срок на должность вице-президента АН, Мстислав Всеволодович сказал: “Такого знатока в вопросах природы, Земли в целом, нет больше у нас в Академии наук”.

К середине 1970-х годов прошлого столетия вопрос о защите окружающей человека среды приобретает огромное значение. В июле 1974 г. в Москве проходила работа советско-американской комиссии, в результате которой было подписано советско-американское коммюнике, в соответствии с которым стороны договорились внести вклад в реализацию программы ЮНЕСКО “Человек и биосфера”, создав на территориях своих государств естественные зоны – биосферные заповедники⁸.

Во время I симпозиума советско-американской комиссии по сотрудничеству в мае 1975 г. в Москве проходило обсуждение конкретной программы сотрудничества по данному проекту, включающей все организационные вопросы и тематику научных исследований биосферных заповедников. Предлагалось в обеих странах создать равное количество биосферных заповедников, размещенных в сходных природно-климатических условиях. А. П. Виноградов принимал участие в этой грандиозной программе. Как вице-президент АН СССР, возглавлявший Секцию наук о Земле, председатель Научного совета по проблемам биосферы АН СССР (с 1973) А. П. Виноградов поручил директору Института географии АН СССР академику И. П. Герасимову⁹, директору

⁷ Келдыш М. В. (1911–1978) – советский ученый в области прикладной математики и механики, крупный организатор советской науки, один из идеологов советской космической программы. Академик АН СССР (1946), член Президиума (с 1953), вице-президент (1960–1961) и президент (1961–1975) АН СССР. Трижды Герой Социалистического Труда (1956, 1961, 1971).

⁸ Биосферные заповедники – это строго охраняемые значительные по размерам территории, не испытывающие прямых антропогенных воздействий, создаваемые для сохранения генетически целых пород растительного и животного мира, экологических систем и проведения научных исследований.

⁹ Герасимов И. П. (1905–1985) – директор ИГ АН СССР (1951–1985), академик (1953).

Института морфологии и экологии животных АН СССР члену-корреспонденту АН СССР В. С. Соколову¹⁰, начальнику Главгидрометслужбы, председателю советско-американской комиссии по сотрудничеству в области охраны окружающей среды Ю. А. Израэлю¹¹ подготовить предложения по организации Биосферных заповедников в Советском Союзе. (Архив РАН. Ф. 1691, Оп. 1. Д. 853. ЛЛ. 1–2).

А. П. Виноградов обосновал план участия АН СССР в проекте, в котором, в частности, отмечалось: “Нужно иметь в виду, что смысл организации биосферных заповедников заключается не только и не столько в заповедовании определенной территории, сколько в ее всестороннем изучении. Как минимум исследования должны вестись по климатологии, гидрологии, гидробиологии, почвоведению, вирусологии, микробиологии, ботанике (низшим и высшим растениям), геоботанике, зоологии (беспозвоночным и позвоночным и их экологии), физиологии и биохимии растений и животных, генетике: возможно, по некоторым медицинским аспектам. Комплекс таких разнообразных исследований, требующих высококвалифицированных специалистов, может проводиться с успехом лишь в Академии наук СССР (вместе с ее филиалами, центрами и республиканскими академиями). Только Академия наук сможет подобрать достаточно квалифицированных ученых для планируемых работ, обеспечить координацию их исследований и, если это потребуется, руководство

¹⁰ Соколов В. Е. (1928–1998) – директор Института проблем экологии и эволюции имени А. Н. Северцова РАН (1967).

¹¹ Израэль Ю. А. (1930–2014) – начальник Главного управления Гидрометеорологической службы при СНК СССР (1974–1991).

на самом высоком уровне...”. (Архив РАН. Ф. 1691. Оп. 1. Д. 853. ЛЛ. 3–4)

В начале 1990-х годов в работе кафедры геохимии геологического факультета МГУ появилось новое направление – “экологическая геохимия”, связанное с проблемами влияния человеческой деятельности на среду в биосфере. Были организованы полевые работы в различные регионы страны, подтвердившие методы поисковой геохимии для выявления источников распространения экологически опасных загрязнителей. В настоящее время под руководством Д. В. Гричука на кафедре ведутся работы в области экологической геохимии, активное участие в научных исследованиях принимают студенты. Важную роль для подготовки квалифицированных специалистов-экогеохимиков играет научное обеспечение учебных и производственных практик на Северном Кавказе, Камчатке и в Подмоскowie.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Жариков В.А., Борисов М.В., Гричук Д.В., Ярошевский А.А. (2005) А.П. Виноградов – создатель кафедры геохимии в Московском университете. *Александр Павлович Виноградов: Творческий портрет в воспоминаниях учеников и соратников*. Отв. Ред. Э.М. Галимов. Сост. Л. Д. Виноградова. М.: Наука, 243 с.

Постановление Президиума АН СССР о создании Научного совета АН СССР по проблемам биосферы (НСПБ).

Проблемы загрязнения объектов окружающей среды тяжелыми металлами. Труды международной конференции (Тула, 28–30 сентября 2022), Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2022.