

ISSN 0024-497X

Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2024



# ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 5, 2024

---

---

Литогеохимия верхнедокембрийских терригенных отложений Беларуси. Сообщение 2. Петрофонд, палеогеодинамика, палеогеография и палеоклимат <i>А. В. Маслов, О. Ю. Мельничук, А. Б. Кузнецов, В. Н. Подковыров</i>	515
Палеозойское и кайнозойское рифообразования. Опыт сравнительного анализа <i>В. Г. Кузнецов</i>	544
Строение и формирование эрозионной структуры верхнемиоценовых отложений Западного Предкавказья <i>И. С. Постникова, И. С. Патица, Г. М. Горкин</i>	560
Структурно-кристаллохимические особенности минералов глауконит-иллитового ряда с повышенным содержанием Mg из отложений верхнего протерозоя Восточной и Северной Сибири <i>Б. А. Сахаров, Т. А. Ивановская, В. А. Дриц, А. Т. Савичев</i>	572
Особенности образования глинистых минералов в плейстоценовых осадках в специфичных тектономагматических и гидротермальных условиях Центрального Холма (трог Эсканаба, хребет Горда, Тихий океан). Сообщение 1. Скважина ODP 1038В <i>В. Б. Курносков, Б. А. Сахаров, Ю. И. Коновалов, А. Т. Савичев, И. А. Морозов, Д. М. Коршунов</i>	587
Сорбция–десорбция катионов редкоземельных металлов железомарганцевыми корками гайота Говорова Магеллановых гор Тихого океана <i>Г. В. Новиков, О. Ю. Богданова, Н. В. Лобус, А. О. Румянцева</i>	603

---

---

# CONTENTS

---

---

**No. 5, 2024**

---

---

Lithogeochemistry of Upper Precambrian Terrigenous Rocks of Belarus. Communication 2. Provenance, paleogeodynamics, paleogeography, paleoclimate <i>A. V. Maslov, O. Yu. Melnichuk, A. B. Kuznetsov, V. N. Podkovyrov</i>	515
Palaeozoic and cenozoic reef formation. An attempt in comparative analysis <i>V. G. Kuznetsov</i>	544
Geology aspects and formation of the erosional structure of upper miocene deposits of the Western Ciscaucasus <i>I. S. Postnikova, I. S. Patina, G. M. Gorkin</i>	560
Structural-crystallochemical features of minerals of the glauconite-illite series with high Mg contents from upper proterozoic deposits of Eastern and Northern Siberia <i>B. A. Sakharov, T. A. Ivanovskaya, V. A. Drits, A. T. Savichev</i>	572
Peculiarities of clay minerals formation in the Pleistocene sediments under specific tectonomagmatic and hydrothermal conditions of the Central Hill (Escanaba Trough, Gorda Ridge, Pacific Ocean). Communication 1. Hole ODP 1038B <i>V. B. Kurnosov, B. A. Sakharov, Yu. I. Konovalov, A. T. Savichev, I. A. Morozov, D. M. Korshunov</i>	587
Sorption-desorption of rare earth metal cations by ferromanganese crusts of Govorov's guyote of the Magellanic Mountains of the Pacific Ocean <i>G. V. Novikov, N. V. Lobus, O. Yu. Bogdanova, A. O. Rumyantseva</i>	603

---

---

УДК 551

## ЛИТОГЕОХИМИЯ ВЕРХНЕДОКЕМБРИЙСКИХ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БЕЛАРУСИ. СООБЩЕНИЕ 2. ПЕТРОФОНД, ПАЛЕОГЕОДИНАМИКА, ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ И ПАЛЕОКЛИМАТ

© 2024 г. А. В. Маслов<sup>а,\*</sup>, О. Ю. Мельничук<sup>б</sup>, А. Б. Кузнецов<sup>с</sup>, В. Н. Подковыров<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

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

\*e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

Эта работа завершает рассмотрение результатов исследования литогеохимических характеристик пилотной коллекции песчаников, алевролитов и аргиллитов рифея и венда Беларуси. Опубликованные в последние годы данные о возрасте обломочного циркона позволяют считать, что поставщиками кластики для верхнедокембрийских отложений данного региона являлись Осницко-Микашевичский и Транскандинавский пояса изверженных пород, Волынско-Брестская крупная магматическая провинция, граниты рапакиви, а также разнообразные ассоциации пород Сарматии, Данополонского орогена и свекофеннид. Распределение фигуративных точек терригенных пород нашей коллекции на дискриминантных диаграммах, дающее по их литогеохимическим характеристикам представление о возможных источниках кластики, палеогеодинамических, палеогеографических и палеоклиматических обстановках накопления, позволяет сделать ряд выводов. Рассматриваемые нами стратоны рифея и венда Беларуси сложены в основном продуктами эрозии внутриплитных гранитоидов, а также разнообразных кислых магматических пород островодужной и синколлизионной природы. Доля продуктов разрушения пород основного состава в них в целом не превышает 30%. Она заметна преимущественно в породах волынской серии (продукты разрушения Волынско-Брестской крупной магматической провинции), а также в некоторых образцах низовской, селявской и котлинской свит (обломки основных пород из других источников?). Транспортировка кластики в приемные бассейны осуществлялась преимущественно крупными реками. Палеогеодинамические обстановки варьировали от достаточно активных до вполне спокойных. Климат на палеоводосборах в рифейское время вероятнее всего был аридным/семиаридным, а в вендское – гумидным, от субтропического в раннем (за исключением глусской свиты) до тропического в позднем венде. Результаты исследований позволяют также показать некоторые особенности использования известных методов и приемов реконструкции климата прошлых эпох.

**Ключевые слова:** рифей, венд, терригенные породы, литогеохимические характеристики, состав пород-источников сноса, палеоклимат, палеогеодинамика, Восточно-Европейская платформа, Беларусь

**DOI:** 10.31857/S0024497X24050019 **EDN:** YPWEVQ

Настоящая статья завершает рассмотрение результатов исследования литогеохимических характеристик пилотной коллекции образцов терригенных пород (песчаников, алевролитов и аргиллитов), отобранных из белорусской, вильчанской, волынской и валдайской серий верхнего докембрия Беларуси в скважинах Богушевская 1, Быховская, Лепель 1 и Кормянская. В первой публикации этой серии [Маслов и др., 2024а]

проанализированы общие особенности химического состава пород, а также показаны возможности и ограничения для дальнейших реконструкций. Установлено, что входящие в состав пилотной коллекции рифейские и вендские породы, визуальными определенными как песчаники, являются собственно кварцевыми, полевошпатово-кварцевыми и аркозовыми разностями, а также граувакками/вулканомиктовыми песчаниками

с различными типами цемента. Вендские “алевролиты” по своим геохимическим характеристикам отвечают различным по составу глинистой части аргиллитам и мелкозернистым алевролитам, т.е. являются тонкозернистыми обломочными образованиями. Анализ факторов обогащения этих пород редкими и рассеянными элементами позволил выявить ряд отличий обусловленных, по всей видимости, как различиями в составе пород питающих областей, так и изменением обстановок их накопления. Положение фигуративных точек пород из нашей коллекции на диаграмме Zr/Sc–Th/Sc показывает, что в составе всех изученных образцов преобладает материал первого седиментационного цикла. Это предполагает, что литогеохимические характеристики пород пилотной коллекции достаточно корректно отражают состав комплексов пород питающих провинций. Соответственно они могут быть использованы для реконструкции факторов, контролировавших накопление осадочных последовательностей рифея и венда. В данной работе мы рассмотрим результаты реконструкции, на основе современных литогеохимических подходов, состава пород-источников кластики, палеогеодинамики, палеогеографии и палеоклимата.

## ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ РИФЕЯ И ВЕНДА БЕЛАРУСИ

Приведенная ниже предельно краткая характеристика литостратиграфических единиц/свит касается только стратонов, представленных образцами в нашей пилотной коллекции – рогачевской, руднянской и оршанской свит белорусской серии рифея, глусской, лукомльской и лиозненской свит вильчанской и волинской серий нижнего венда, а также низовской, селявской, черницкой и котлинской свит валдайской серии верхнего венда (рис. 1). Более полную информацию о литостратиграфии рифея и венда Беларуси можно найти в первой статье данной серии публикаций [Маслов и др., 2024а].

Рогачевская свита (мощность 40 м) сложена аркозовыми разнозернистыми песчаниками. Она залегает на породах кристаллического фундамента, а местами на песчаниках бортниковской свиты шеровичской серии среднего рифея [Геология ..., 2001; Стратиграфические ..., 2010; Кузьменкова и др., 2019а, 2019б; Стрельцова и др., 2023]. Руднянская свита (300 м) представлена в основном олигомиктовыми, а в верхней части – почти чисто кварцевыми красноцветными песчаниками; среди них наблюдаются прослой и “катуны”

алевролитов и глин. Оршанская свита (до 620 м) объединяет красноцветные мелко- и среднезернистые олигомиктовые и кварцевые песчаники.

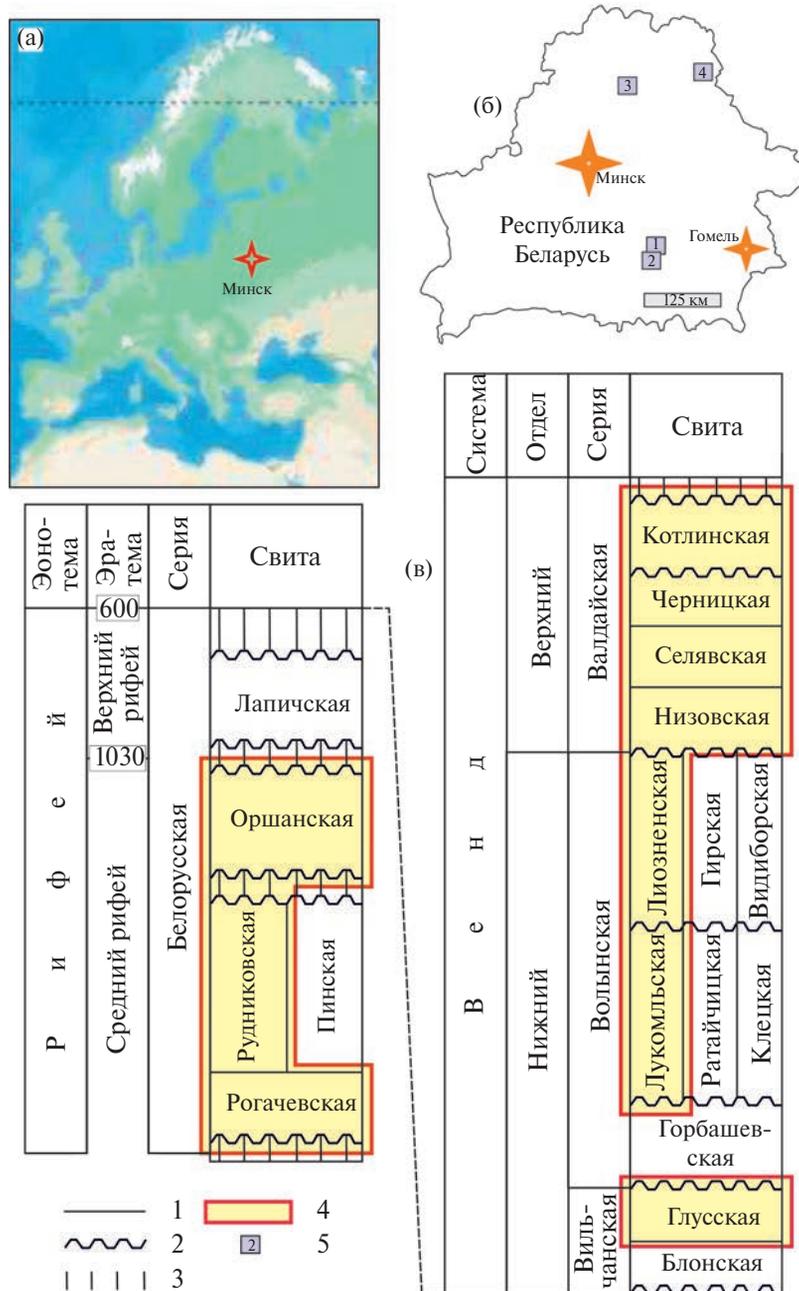
Глусская свита (483 м) сложена тиллитами, олигомиктовыми песчаниками, алевролитами, алевроито-глинистыми и глинистыми породами. Лукомльская свита (80 м) объединяет туфогенные и туфогенно-осадочные породы – псаммо-алевроитовые и вулканомиктовые туффиты, туфогенные и/или вулканомиктово-аркозовые песчаники и алевролиты, а также гравелиты. Лиозненская свита (50 м) представлена вулканомиктовыми и аркозовыми преимущественно крупнозернистыми песчаниками с прослоями алевролитов.

Низовская свита (47 м) объединяет крупно- и среднезернистые вулканомиктовые песчаники и алевролиты. Селявская свита (57 м) сложена слюдястыми алевролитами и алевроаргиллитами. В нижней ее части присутствуют и слюдястые аркозовые песчаники [Голубкова и др., 2022; Лапцевич и др., 2023]. Черницкая свита (64 м) представлена преимущественно глинами и слюдястыми алевролитами, среди которых в нижней части можно видеть алевролиты и аркозовые песчаники. Котлинская свита (до 220 м) это аркозовые, а в верхней части – кварцевые и полевошпатово-кварцевые песчаники, аргиллиты и алевроаргиллиты с глауконитом и слюдястые алевролиты [Стратиграфические ..., 2010].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Палеогеодинамика*

По представлениям Т.Н. Херасковой с соавторами [2015], относительные перемещения крупных блоков фундамента Восточно-Европейской платформы (Сарматия, Карельский, Волго-Камский и др.), в том числе сдвиговые, способствовали широкому развитию в рифее грабеновых структур. Западные окраины Балтики (современные координаты) на протяжении большей части рифея развивались как активные, с полой субдукцией и существенной ролью коллизионных процессов (данополонская, гренвильская и другие орогении). В конце раннего–среднего рифея, в связи с началом гренвильского этапа, юго-западная периферия Балтийского щита подверглась структурной перестройке, а остальная территория испытала деструкцию и рифтогенез. Между 1.14 и 0.90 млрд лет коллизия Лаврентии и Балтики привела к вхождению последней в состав Родинии. Раскрытие палеоокеана Япетус 630–615 млн лет назад обусловило отделение



**Рис. 1.** Расположение исследованных скважин (а) и сводная стратиграфическая колонка верхнепротерозойских отложений Беларуси, образцы которых входят в исследованную нами коллекцию (б), по [Стратиграфические ..., 2010] с упрощениями. Географическая основа заимствована с сайта <https://yandex.ru/maps/?ll=166.992700%2C21.912809&z=2>. 1–3 – соотношения между стратонами (1 – согласные, 2 – несогласные, 3 – стратиграфические перерывы); 4 – опробованные интервалы разреза; 5 – скважины (1 – Быховская, расположена на границе Гомельской и Могилевской областей примерно в 100 км к северу от г. Гомеля, 2 – Кормянская, расположена на севере Гомельской области в 70–80 км к северу от г. Гомеля, 3 – Лепель 1, находится на западе Витебской области в 90–100 км к западу от г. Витебска, 4 – Богушевская 1, расположена на юге Витебской области в 30–40 км к югу от г. Витебска). Возраст границ крупных стратиграфических подразделений (в млн лет) показан в соответствии с работой [Стратиграфические ..., 2010].

Лаврентии от Амазонии и Восточно-Европейского кратона [Cawood, Pisarevsky, 2017 и др.]. В центральной части последнего параллельно Япетусу возникла Среднерусская система грабенов, где

накапливались пестроцветные аркозовые, полимиктовые и кварцевые толщи пролювиально-аллювиального, реже озерного и прибрежно-морского генезиса. В конце венда и раннем кембрии

в результате столкновения Восточно-Европейского кратона и Скифии на юго-западе, вероятно, образуется фронт деформаций [Хераскова и др., 2015]. Происхождение и развитие многих из перечисленных структур определяются взаимодействием разных факторов. Так, например, Оршанская впадина рассматривается как структурно и фациально самостоятельная тектоно-седиментационная система позднего рифея–венда, однако особенности ее развития во многом контролировались движениями крупных блоков фундамента Восточно-Европейского кратона [Чамов, 2016].

Следует отметить, что оценки временных рамок событий, в том числе и указанных в обзоре Т.Н. Херасковой с соавторами, быстро меняются. Так, в последние годы предполагается, что открытие океана Торнквиста произошло позже, чем считалось ранее, а процессы рифтогенеза между Балтикой и Амазонией имели место либо ~585 [Meridith et al., 2021], либо ~565 [Robert et al., 2021] млн лет назад. Примерно в это же время формируется Волынско-Брестской крупная магматическая провинция (КМП) [Srodon et al., 2023].

По представлениям О.Ф. Кузьменковой с соавторами [2019а, 2019б] и А.А. Носовой с соавторами [2019], коллизионный характер сочленения западной и южной окраин Восточно-Европейской платформы (ВЕП) со Скифской плитой и авалонскими/кадомскими террейнами подтверждается материалами сейсмических исследований [Starostenko et al., 2015; Saintot et al., 2006; Пашкевич и др., 2018]. Последние позволяют даже как будто бы видеть поддвиг ВЕП под названные структуры. Иной точки зрения придерживаются многие польские специалисты. Так, по мнению П. Поправа с соавторами [Poprawa, 2019; Poprawa et al., 2018, 2020 и ссылки в этих работах], развитие осадочных бассейнов на западной периферии Восточно-Европейского кратона (Балтийско-Днестровская система, Оршанско-Волынский авлакоген и др.) началось в позднем криогении или в начале эдиакария? с рифтогенеза, связанного с распадом Родинии. В Оршанско-Волынском авлакогене с этими событиями связано формирование грабенов, выполненных песчаниками полесской серии. Основная фаза растяжения, начавшаяся с внедрения траппов и накопления пирокластических пород, имела место в позднем эдиакарии [Poprawa et al., 2020]. В кембрии и ордовике образовалась обширная пострифтовая впадина. Сейсмические исследования Люблинско-Подляского бассейна и других структур указывают на присутствие в фундаменте Восточно-Европейского кратона полуграбенов растяжения,

выполненных вулканогенно-осадочными толщами позднего неопротерозоя? [Lassen et al., 2001; Krzywiec et al., 2018; Poprawa, 2019].

Авторы публикаций [Кузьменкова и др., 2019а, 2019б; Shumlyanskyu et al., 2023] считают, что в конце мезопротерозоя и начале неопротерозоя на территории Балтики существовали осадочные бассейны, приуроченные к шовным зонам, расположенным между крупными блоками земной коры. Максимальный возраст выполняющих их отложений, по данным исследований обломочного циркона, оценивается в 1000–950 млн лет. Он примерно отвечает времени поворота Балтики по часовой стрелке (хотя и это событие имеет различные трактовки) и формирования гренвильско-свеконорвежско-сансасских орогенных поясов.

#### *Возраст обломочного циркона и возможные источники кластики*

Песчаники нижней части руднянской свиты содержат обломочный циркон, возраст которого отвечает интервалам 2111–2084, 2069–2010 и 1998–1941 млн лет; встречено также зерно с возрастом 2124 млн лет. Для песчаников верхней части свиты характерен обломочный циркон с возрастными интервалами 2772–2761, 2183–2161, 2121–2079, 2038–2014, 1989–1955, 1484–1416, 1342–1319, 1248–1153 и 1086–948 млн лет. Максимальный возраст единичных зерен циркона достигает 3481 и 2924 млн лет [Зайцева и др., 2023]. Породы стратиграфического аналога руднянской свиты – пинской свиты – содержат обломочный циркон с возрастными интервалами 2.15–2.10 и 1.85–1.70 млрд лет, а преобладающей является популяция с возрастом ~1.97 млрд лет. Предполагается, что источниками обломочного материала для пинской свиты выступали породы Осницко-Микашевичского пояса [Paszkowski et al., 2019; Shumlyanskyu et al., 2023].

Обломочный циркон в породах оршанской свиты характеризуется максимумами на кривой относительной вероятности возрастов 2.10, 2.00 (основной пик), 1.90 и 1.80 млрд лет [Paszkowski et al., 2019; Shumlyanskyu et al., 2023; Зайцева и др., 2023]. Считается, что материал, слагающий оршанскую свиту, представляет смесь кластики из достаточно далеких источников; последние отличались по своему составу также и от источников пинского времени. Кристаллы с возрастными интервалами 2075, 1890 и 1790 млн лет происходят, по-видимому, из источников, располагавшихся вблизи области осадконакопления [Shumlyanskyu et al., 2023]. Около 17% зерен имеют возраст от 1660 до

1280 млн лет; источниками их могли быть анортозит-мангерит-чарнокит-гранитные (AMCG) комплексы Фенноскандии.

В соответствии с представлениями Т.С. Зайцевой с соавторами [2023], источниками обломочного циркона с ранне- и среднерифейскими возрастными, присутствующего в терригенных отложениях Волыно-Оршанского палеопргиба, могли являться кристаллические комплексы Свеконорвежского орогена (1.22–0.95 млрд лет), граниты Фенноскандии (~1.5 млрд лет), а также магматические и метаморфические комплексы Сарматии (3.7–1.8 млрд лет). Не исключается также присутствие некоего рядом расположенного источника с возрастом ~1.0 млрд лет.

Обломочный циркон в тиллитах глусской свиты на кривой относительной вероятности возрастов характеризуется максимумом 2.0 млрд лет, а также серией пиков в интервале 2.2...0.94 млрд лет [Paszkowski et al., 2019]. Предполагается, что обломочный циркон глусской свиты переотложен из пинской и оршанской свит, а также заимствован из пород гренвильского возраста. Популяция обломочного циркона в породах ратайчицкой свиты, инофациального аналога лукомльской свиты, обладает максимумами 1.80, 1.50 (основной) и 0.59(0.58) млрд лет. Обломочный циркон в породах лиозненской свиты демонстрирует на кривой относительной вероятности возрастов несколько максимумов – 1.80, 1.50 (основной) и 0.55...0.57(0.60) млрд лет [Paszkowski et al., 2019].

Породы низовской свиты содержат обломочный циркон с максимумами на кривой относительной вероятности возрастов 1.91, 1.83, 1.64 и 1.58 млрд лет; доминирующий пик имеет возраст 1.70–1.59 млрд лет [Paszkowski et al., 2019]. В породах селявской свиты присутствуют кристаллы циркона с максимумами 1.84 (основной), 1.59 и 1.47 млрд лет, а черницкой свиты – 1.83(1.84), 1.62(1.59) и 1.50(1.47) млрд лет [Paszkowski et al., 2019]. Обломочный циркон из котлинской свиты имеет основной максимум с возрастом 1.54–1.50 млрд лет и ряд пиков в интервале 1.84...1.80, а также ~1.62 млрд лет [Paszkowski et al., 2019].

С учетом того, что Lu-Hf-систематика обломочного циркона из пород волинской и валдайской серий предполагает в качестве их источников породы промежуточного и кислого состава с модельными возрастными 2.3–2.1 млрд лет, высказано предположение о формировании осадочных последовательностей названных серий за счет эрозии в основном комплексов пород

Сарматии. Дополнительными источниками кластики могли являться граниты и гнейсы Дано-полонского орогена, а также граниты рапакиви Фенноскандии [Paszkowski et al., 2019]. В целом, спектр возрастов обломочного циркона в породах названных серий заметно отличается от того, что характерен для вильчанской серии. По-видимому, в результате реорганизации в предволынское время системы транспортировки кластики, с середины венда источниками ее стали преимущественно комплексы пород юго-запада Фенноскандии и Волинско-Брестская КМП [Палеогеография ..., 1980; Rozanov, Łydka, 1987; Paczeńska, 2010; Paszkowski et al., 2019].

Анализ возрастов обломочного циркона в породах полесской серии Украины позволил высказать предположение о том, что, несмотря на тесные пространственные взаимоотношения Волинского и Оршанского суббассейнов, источники кластики для выполняющих их осадочных толщ были разными [Shumlyansky et al., 2023]. Осадочные последовательности Оршанского суббассейна сложены, по-видимому, преимущественно продуктами эрозии местных кристаллических пород фундамента. К аналогичному выводу привели исследования минерального и химического состава песчаников руднянской и оршанской свит рифея и тиллитов глусской свиты венда в параметрической скважине Быховская, расположенной на стыке Оршанской впадины и Жлобинской седловины. Установленный здесь весьма сходный состав крупнозернистых обломочных пород рифея и венда позволяет считать, что ранневендский ледник ассимилировал подстилающие терригенные породы рифея [Kuzmenkova et al., 2018]. Напротив, Волинский суббассейн выполнен кластикой, поступавшей, вероятно, из Свеконорвежского орогена или орогена Сансас Амазонии [Shumlyansky et al., 2023].

#### *Палеогеография*

Считается, что начало формирования белорусской серии связано с заложением Волыно-Оршанского палеопргиба [Геология ..., 2001]. Накопление отложений шло в обстановках мелководного (внутриформационные перерывы, конгломераты и брекчии с обломками глин, трещины усыхания, признаки субаэрального выветривания) внутриконтинентального, в какой-то мере опресненного, морского бассейна [Кузьменкова и др., 2019]. Областями сноса выступали Сарматский и Балтийский щиты. Низменные и слабо возвышенные равнины с развитыми корами выветривания на севере поставляли

в рогачевско-руднянское время в область седиментации олиго- и мономиктовую кварцевую кластику, а с юга поступал менее зрелый полимиктовый материал [Геология ..., 2001].

Оршанская свита рассматривается как результат осадконакопления в обстановках замкнутого мелководного внутриконтинентального с невысокой соленостью водоема. Области питания в это время представляли также в основном холмистые и/или низменные денудационные равнины с достаточно хорошо развитыми корами выветривания. Заметная окатанность кластики и признаки ветровой эрозии указывают на ее неоднократное переотложение на морском мелководье и при формировании эоловых форм рельефа. Предполагается, что к концу оршанского времени морской бассейн на территории Беларуси прекратил свое существование [Махнач и др., 1976; Геология ..., 2001; и др.].

По данным, приведенным в работах [Палеогеография ..., 1980; Геология ..., 2001; Голубкова и др., 2022; Jewuła et al., 2022a, 2022b], накопление отложений венда происходило преимущественно в обстановках аллювиальных конусов, русловых и пойменных зон, на приливно-отливных и болотно-лагунных равнинах, а также в прибрежных и мелководных областях морского бассейна. Среди отложений вильчанской серии существенна роль тиллитов, присутствуют флювио- и озерно-ледниковые образования. Структурно-текстурные особенности пород валдайской серии предполагают, что формирование исходных для них осадков происходило: 1) вдали от побережья; 2) на открытом подвижном мелководье; и 3) в прибрежной зоне морского бассейна [Чамов, 2016].

Распределение фациальных ассоциаций на территории Польши, Украины и Западной Беларуси указывает на существование здесь в венде крупного эстуария, открывавшегося на восток [Jewuła et al., 2022a]. Другой эстуарий возник в редкинское время в Подольском Приднестровье. Накопление отложений на указанной территории в волынское и редкинское время контролировалось, вероятно, тектоническими процессами в бассейне хинтерланда, расположенном в тылу рифтовой области. Распределение фаций напоминало то, что характерно для современного Калифорнийского залива [Jewuła et al., 2022a].

Отсутствие эвапоритовых минералов или псевдоморфоз по ним в отложениях аллювиальных равнин указывает на обстановки, в которых количество выпадавших осадков преобладало над испарением [Ielpi et al., 2018; Jewuła et al., 2022a].

Результаты изучения изотопного состава карбонатных минералов указывают на преимущественно пресноводные обстановки в пределах всего Восточно-Европейского кратона; морское осадконакопление сохранялось только в краевых его частях (Подолія и Архангельская область) [Bojanowski et al., 2021].

Приведенные в публикации [Shumlyansky et al., 2023] сведения позволяют исключить транспортировку кластики с северо-востока на юго-запад, и, напротив, дают основание утверждать, что основной объем обломочного материала транспортировался вдоль оси бассейна на северо-восток. Далекий перенос кластики реками предполагает существование в пределах гренвильского орогена высоких горных цепей.

### *Палеоклимат*

Присутствие среди отложений вильчанской серии тиллитов, а также аллювиально-пролювиальных/флювиальногляциальных образований определяется, в соответствии с классическими реконструкциями [Scotese, 1994], положением Балтики в высоких широтах вблизи южного полюса [Kheraskova et al., 2003; Хераскова и др., 2006; Pease et al., 2008; Klein et al., 2015]. К концу венда/эдиакария (550–541 млн лет назад), по данным палеомагнитных исследований, Балтика перемещается, по-видимому, почти к экватору [Klein et al., 2015; Dudzisz et al., 2021; Srodon et al., 2022; Jewuła et al., 2022a], хотя с этим согласны не все.

По данным, приведенным в публикациях [Paszowski et al., 2018; Srodon et al., 2022], в верхней части оршанской свиты присутствуют текстуры, указывающие на накопление исходных осадков при перигляциальном климате. Сходный климат предполагается и для времени накопления перекрывающей ее лапичской свиты [Srodon et al., 2022].

Исследования состава кор выветривания и палеопочв (возраст ~570–550 млн лет), развитых на породах Волынско-Брестской КМП, а также кристаллического фундамента [Kremer et al., 2018; Liivamagi et al., 2018, 2021; Jewuła et al., 2022a; Srodon et al., 2023], показали, что они формировались в условиях латеритного выветривания в гумидном/тропическом климате. В нижних частях почвенных профилей при этом преобладал смектит, а в верхних — каолинит и гематит. Перечисленные минералы являются основными компонентами глинистых пород волынско-редкинско-котлинского этапов.

По сравнению со средним аргиллитом, глинистые породы венда Беларуси заметно деплетированы Na и Ca и обогащены Al, что предполагает формирование их в обстановках агрессивного выветривания [Jewuła et al., 2022a]. Это согласуется с выводами, полученными при исследовании геохимических характеристик осадков, образованных за счет выветривания базальтов в гумидном климате [Garzanti et al., 2021].

### ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ ПОРОД

Для анализа литогеохимических особенностей пород верхнего докембрия Беларуси, визуально определенных при отборе образцов как песчаники и алевролиты, нами использована коллекция из 55 образцов, отобранных в ходе совместных работ специалистов ИГГД РАН и “НПЦ по геологии” (г. Минск) в скважинах Богушевская 1, Быховская, Лепель 1 и Кормянская (см. рис. 1). Определение содержания основных петрогенных оксидов в них выполнено рентгеноспектральным флуоресцентным методом в ЦЛ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) с помощью рентгеновского спектрометра ARL 9800 (ARL, Швейцария). Нижние пределы определения при этом составили для  $\text{SiO}_2$  – 0.02, для  $\text{TiO}_2$  – 0.01,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.05,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  (суммарное железо в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – 0.01,  $\text{MnO}$  – 0.01,  $\text{MgO}$  – 0.1,  $\text{CaO}$  – 0.01,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.1 и для  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.01 мас. %. Точность исследований составляла 1–5% для элементов, с содержанием выше 1–5 мас. %, и до 7–10% для элементов с концентрацией ниже 0.5 мас. %.

Содержание редких и рассеянных элементов в песчаниках и алевролитах определено там же методом ИСП-МС с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (Agilent Technologies, США). Нижние пределы определения концентраций этих элементов имели следующие значения: для Ba – 3, V – 2.5, Rb – 2, Cr, Ni, Sr, Pb и Zn – 1, Co, Zr и Nb – 0.5, Sc – 0.2, Ga, Y, Cs, Th и U – 0.1, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb и Hf – 0.01, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm и Lu – 0.005 мкг/г. Ошибки определения содержания большинства перечисленных элементов составили менее 5–7%.

В работе [Маслов и др., 2024a] приведены содержания основных петрогенных оксидов и редких и рассеянных элементов в представительных образцах песчаников и алевролитов.

В ходе геохимической аттестации пород пилотной коллекции выяснено, что песчаники являются петрогенными (с различным количеством литогенной примеси) существенно кварцевыми, олигомиктовыми и аркозовыми разностями (табл. 1). Наличие литогенной примеси особенно характерно для пород руднянской и оршанской свит. Кроме того, отмечено, что алевролиты (крупнозернистые?) рифея весьма похожи по своим геохимическим характеристикам – содержанию петрогенных оксидов, распределению редких и рассеянных элементов – на разновозрастные песчаники и отличаются от вендских алевролитов (табл. 2). Это позволяет нам в настоящих исследованиях рассматривать рифейские алевролиты совместно с песчаниками.

Применительно к визуально определенным как алевролиты породам венда установлено, что они в большинстве своем отвечают петрогенным глинистым породам различного состава (с преобладанием иллита или каолинита, редко – бертьерина), и только некоторые их образцы, отобранные из котлинской и низовской свит, являются собственно алевролитами, вероятно, в той или иной мере глинистыми.

Так как в некоторых образцах силикатная матрица корродирована карбонатными минералами, а в ряде образцов алевролитов и аргиллитов по геохимическим критериям диагностированы акцессорный апатит и бертьерин, то такие образцы использованы в настоящем исследовании “с осторожностью” либо не были использованы при построении различных дискриминантных диаграмм. Наиболее подходящими в нашем случае для реконструкции петрофонда являются диаграммы, использующие такие элементы, как V, Cr, Ni, Rb, Zr, Hf, Th, Sc и некоторые РЗЭ, и те или иные их индикаторные отношения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Источники кластики*

В целом, судя по возрастам популяций обломочного циркона в песчаниках рифея и венда Вольно-Оршанского палеопргиба и более молодых структур, основными поставщиками кластики для выполняющих их осадочных последовательностей являлись Осницко-Микашевичский (далее – объект 1) и Трансскандинавский (объект 2) пояса изверженных пород, Вольноско-Брестская КМП (объект 3), граниты рапакиви (объект 4), разнообразные ассоциации пород Сарматии (объект 5), Данополонский ороген

**Таблица 1.** Содержание основных петрогенных оксидов в песчаниках рифея и венда пилотной коллекции

Компонент, мас. %	Серия, свита		
	Белорусская (без лапичской)	Глусская	Валдайская
SiO <sub>2</sub>	$92.37 \pm 6.73$ 81.10–98.50	$94.63 \pm 5.20$ 88.70–98.40	$77.52 \pm 7.31$ 65.10–82.40
TiO <sub>2</sub>	$0.08 \pm 0.09$ 0.01–0.28	$0.09 \pm 0.14$ 0.01–0.26	$0.23 \pm 0.11$ 0.06–0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.62 \pm 4.07$ 0.13–11.00	$2.24 \pm 2.49$ 0.48–5.09	$5.86 \pm 2.15$ 4.15–9.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	$0.49 \pm 0.24$ 0.22–0.83	$0.42 \pm 0.32$ 0.20–0.79	$1.51 \pm 0.97$ 0.62–3.05
MnO	–	–	$0.19 \pm 0.23$ 0.01–0.50
MgO	$0.15 \pm 0.11$ 0.10–0.43	$0.20 \pm 0.17$ 0.10–0.39	$1.07 \pm 1.34$ 0.12–2.98
CaO	$0.20 \pm 0.15$ 0.10–0.59	$0.17 \pm 0.08$ 0.13–0.26	$4.82 \pm 2.69$ 0.27–6.86
Na <sub>2</sub> O	$0.09 \pm 0.01$ 0.09–0.10	$0.09 \pm 0.01$ 0.09–0.10	$0.23 \pm 0.18$ 0.09–0.53
K <sub>2</sub> O	$1.87 \pm 1.71$ 0.01–4.29	$1.25 \pm 1.19$ 0.33–2.59	$2.93 \pm 1.20$ 2.02–4.84
ППП	$1.04 \pm 0.86$ 0.35–2.65	$0.95 \pm 0.72$ 0.49–1.78	$5.37 \pm 3.35$ 1.83–10.50
n	9	3	5

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное значение; ППП – потери при прокаливании; прочерк – значения не рассчитывались; n – число проанализированных образцов.

**Таблица 2.** Содержание основных петрогенных оксидов в алевролитах и аргиллитах рифея и венда пилотной коллекции

Компонент, мас. %	Серия, свита			
	Руднянская и оршанская	Глусская	Волынская	Валдайская
SiO <sub>2</sub>	$86.30 \pm 6.10$ 79.50–93.90	$56.95 \pm 8.42$ 44.60–63.30	$52.75 \pm 5.54$ 42.00–61.10	$56.54 \pm 7.48$ 45.20–69.60
TiO <sub>2</sub>	$0.15 \pm 0.17$ 0.01–0.38	$1.09 \pm 0.49$ 0.73–1.81	$1.51 \pm 0.21$ 1.17–1.85	$1.17 \pm 0.28$ 0.89–1.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.39 \pm 3.80$ 2.50–10.70	$16.03 \pm 2.25$ 13.70–18.10	$17.66 \pm 2.04$ 15.20–22.30	$18.65 \pm 3.84$ 8.14–23.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	$1.12 \pm 0.89$ 0.33–2.39	$9.84 \pm 1.94$ 8.46–12.70	$10.16 \pm 1.45$ 7.66–11.80	$7.98 \pm 3.83$ 2.80–16.50
MnO	–	$0.27 \pm 0.47$ 0.01–0.98	$0.14 \pm 0.16$ 0.03–0.52	$0.11 \pm 0.16$ 0.02–0.69
MgO	$0.16 \pm 0.13$ 0.10–0.35	$1.64 \pm 0.45$ 1.05–2.15	$2.82 \pm 0.93$ 1.47–4.41	$1.90 \pm 0.75$ 0.92–3.82
CaO	$0.17 \pm 0.08$ 0.11–0.28	$0.36 \pm 0.09$ 0.27–0.47	$2.24 \pm 3.27$ 0.40–10.80	$0.94 \pm 1.56$ 0.19–7.23
Na <sub>2</sub> O	$0.09 \pm 0.01$ 0.08–0.10	$0.48 \pm 0.47$ 0.20–1.18	$0.96 \pm 0.20$ 0.60–1.23	$0.61 \pm 0.35$ 0.09–1.51
K <sub>2</sub> O	$3.30 \pm 2.56$ 0.06–5.39	$5.04 \pm 1.21$ 3.25–5.82	$4.17 \pm 0.72$ 3.10–5.06	$3.89 \pm 0.68$ 2.73–5.65
ППП	$1.81 \pm 0.62$ 1.39–2.72	$7.79 \pm 6.11$ 3.96–16.90	$6.97 \pm 2.09$ 4.70–10.50	$7.82 \pm 2.50$ 4.16–15.50
n	4	4	10	20

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное значение; ППП – потери при прокаливании; прочерк – значения не рассчитывались; n – число проанализированных образцов.

(объект 6) и свекофенниды (объект 7). Исходя из сказанного, для сопоставления валового химического состава обломочных образований с составом комплексов пород, выступавших источниками кластики для них, мы собрали в литературе сведения о содержании в типичных представителях последних  $TiO_2$ , а также ряда редких и рассеянных элементов (табл. 3), используемых в некоторых, из обсуждаемых далее, диаграммах.

Как и ранее [Маслов и др., 2024б], мы считаем, что породы перечисленных ниже конкретных комплексов и ассоциаций не являлись непосредственными источниками обломочного материала, но были в достаточной степени похожи по своему

составу на такие источники. Так как обломочные породы сложены преимущественно материалом первого седиментационного цикла [Маслов и др., 2024а], мы предполагаем, что их валовый химический состав в достаточной степени сопоставим с составом размывавшихся на палеоводосборах комплексов пород. Можно думать, что для достоверной характеристики валового химического состава пород тех или иных источников мы должны стремиться к использованию максимально возможного числа подобных сведений для петрографически максимально разнообразных ассоциаций. В действительности сделать это достаточно трудно, так как в большинстве

**Таблица 3.** Среднее арифметическое содержание и значение ряда индикаторных отношений редких и рассеянных элементов для комплексов пород-предполагаемых источников алюмосиликокластики для осадочных последовательностей рифея и венда Беларуси

Компонент, отношение	Объекты-источники алюмосиликокластики для осадочных толщ рифея и венда Беларуси <sup>#</sup>							
	1	2	3 (основные породы)	3 (кислые породы)	4	5	6	7
$TiO_2$ , мас. %	1.0 ± 0.6	0.83 0.71	2.09 ± 0.76	0.70 ± 0.02	0.65 ± 0.53	0.29 ± 0.16	0.77 ± 0.34	0.73 ± 0.62
Sc, мкг/г	21.3 ± 11.7	13.61 ± 9.32	33.31 ± 6.73	11.00 ± 1.20	8.03 ± 4.51	13.33 ± 11.77	8.69 ± 3.96	10.04 ± 7.30
Co	31.1 ± 19.3	18.87 ± 16.87	52.47 ± 8.70	5.20 ± 0.80	11.04 ± 9.20	10.02 ± 10.20	15.75 ± 14.31	20.72 ± 11.98
Rb	75.7 ± 62.7	117.07 ± 96.04	15.93 ± 16.41	152.80 ± 36.50	270.02 ± 246.09	151.31 ± 77.11	214.88 ± 57.42	70.47 ± 45.84
Y	21.0 ± 8.9	34.03 ± 27.22	30.23 ± 9.82	46.80 ± 2.80	55.80 ± 37.81	25.87 ± 31.33	55.53 ± 17.38	17.07 ± 12.06
Zr	140.6 ± 84.3	187.88 ± 138.94	152.88 ± 61.67	376.20 ± 29.30	373.59 ± 272.77	209.88 ± 116.05	413.11 ± 131.20	131.63 ± 65.23
Nb	11.0 ± 6.2	13.02 ± 8.55	15.05 ± 6.50	24.40 ± 4.20	32.01 ± 42.79	13.51 ± 10.97	21.40 ± 8.03	8.22 ± 5.18
La	32.0 ± 20.4	45.34 ± 31.52	19.84 ± 15.91	56.20 ± 9.20	104.13 ± 73.68	42.44 ± 28.51	82.49 ± 40.60	23.88 ± 14.67
Hf	3.9 ± 2.4	4.59 ± 3.71	4.09 ± 1.38	10.50 ± 2.30	9.31 ± 6.09	5.92 ± 3.49	10.86 ± 3.07	3.64 ± 1.58
Th	5.5 ± 5.5	11.45 ± 11.91	2.10 ± 0.89	18.30 ± 3.90	20.69 ± 12.47	14.45 ± 10.96	25.73 ± 25.33	5.75 ± 4.60
La/Th	11.2 ± 11.3	13.28 ± 22.47	10.23 ± 3.54	3.10 ± 0.30	6.74 ± 6.94	3.52 ± 1.90	3.86 ± 1.54	6.38 ± 6.43
Y + Nb	32.0 ± 13.4	48.07 ± 34.00	45.28 ± 13.59	71.20 ± 4.70	87.84 ± 70.33	39.59 ± 41.83	69.60 ± 27.91	23.82 ± 13.76
La/Sc	4.0 ± 5.1	11.01 ± 20.86	0.65 ± 0.30	5.20 ± 0.90	22.26 ± 19.01	20.13 ± 29.37	10.96 ± 10.66	3.62 ± 2.18
Th/Co	2.8 ± 5.7	3.52 ± 6.95	0.04 ± 0.02	3.56 ± 0.80	7.90 ± 17.19	11.02 ± 20.71	3.64 ± 6.70	0.49 ± 0.66
n	21	86	73	5	144	80	98	140

Примечание. Для каждого компонента, индикаторного отношения и объекта приведены среднее арифметическое и стандартное отклонение; n – число образцов в выборке; # – расшифровку см. в тексте.

публикаций, содержащих то или иное количество индивидуальных химических анализов, нет каких-либо определенных сведений о процентном соотношении разных типов пород. В итоге мы довольствуемся, как правило, простым усреднением содержания и основных петрогенных оксидов и редких и рассеянных элементов из конечного числа публикаций, правда, в некоторых из них представлены данные для многих десятков образцов (см., например, [Väisänen et al., 2012; Johansson et al., 2016]).

Осничко-Микашевичский вулcano-плутонический пояс, сформированный ~2.00–1.98 млрд лет назад на активной окраине Украинского щита, сложен метадиабазами, долеритами и трахидолеритами, габбро-долеритами и габбро, диоритами и кварцевыми их разностями, гранодиоритами, гранитами, лейкогранитами и аляскитами, кварцевыми и щелочными сиенитами, дацитами и трахидацитами, риодацитами, риолитами и трахитами [Аксаментова, 1997; Шумлянский, 2014]. Сведения о валовом химическом составе слагающих пояс пород заимствованы из работы [Шумлянский, 2014].

Транскандинавский пояс изверженных пород представлен в нашей выборке аналитическими данными для габбро, габбро-норитов, лейкогаббро и кварцевых диоритов (1.87–1.78 млрд лет) центральной части Швеции [Rutanen, Andersson, 2009], гранитоидов (1.87–1.84 млрд лет) и сиенитоидов (1.81–1.77 млрд лет) юго-восточной Швеции [Nolte et al., 2011], кислых магматических пород (~1.79–1.80 млрд лет) центральной части Норвегии [Angvik et al., 2014], кварцевых монцонитов, монцодиоритов и монцонитов ( $1799 \pm 10 \dots 1787 \pm 6$  млн лет) центральной части скандинавских каледонид [Grimmer et al., 2016], гранитоидов о. Готланд ( $1845 \pm 4$  млн лет), кварцевых монцонитов ( $1799 \pm 4$  и  $1788 \pm 5$  млн лет) о. Оланд и гранодиоритов у побережья Прибалтики [Salin et al., 2019].

Волынско-Брестская КМП сложена как основными (субщелочные и толеитовые базальты, долериты и габбро-долериты), так и кислыми (андези-, трахирио- и риодациты, дациты) магматическими породами [Носова и др., 2008; Кузьменкова и др., 2010; Шумлянский и др., 2011; Kuzmenkova et al., 2011]. Характеристика их валового химического состава заимствована из публикаций [Носова и др., 2008; Kuzmenkova et al., 2011].

Примерами гранитов рапакиви и сходных с ними образований (источник обломочного циркона с возрастaми 1.65...1.50 млрд лет) в нашей

базе данных являются разнообразные граниты и кварцевые сиениты Салминского батолита [Neymark et al., 1994; Шарков, 2005; Ларин, 2011; Коньшев и др., 2020], диориты, кварцевые сиениты, монцо- и гранодиориты, лейкограниты и чарнокиты мазурского и вейсейского комплексов Польши и Литвы [Baginski et al., 2001; Skridlaite et al., 2003; Grabarczyk et al., 2023], сиениты, сиенограниты (выборгиты), кварцевые монцониты и кварц-полевошпатовые порфиры Рижского батолита и ряда небольших его штоков [Kirs et al., 2004], граниты рапакиви Южной Финляндии [Kosunen, 1999; Jurvanen et al., 2005], гранодиориты, граниты и кварцевые монцониты Западной Финляндии [Kotilainen et al., 2016], а также граниты рапакиви и топазсодержащие граниты Выборгского батолита [Al-Ani et al., 2017].

Комплексы пород, предполагаемых в качестве источников обломочного материала для отложений рифея и венда Волыно-Оршанского палеопротерозойского и расположенных в пределах Сарматии, представлены в нашей базе данных гранитоидами Романовского ( $1984 \pm 20$  млн лет) и Коршевского ( $2050 \pm 13$  или  $2022 \pm 8$  млн лет) массивов [Савко и др., 2011], гранодиоритами (~2040 млн лет) Луневского массива [Савко и др., 2021], монцогранитоидами Рамонского массива Лосевской зоны [Терентьев и др., 2014], тоналитами и трондьемитами-гранодиоритами усманского комплекса (2085–2047 млн лет) той же зоны [Терентьев и др., 2015], диоритами, тоналитами и гранодиоритами еланского комплекса [Терентьев, Савко, 2016], а также дацитами и риолитами ( $2095 \pm 30 \dots 2060$  млн лет) курбакинской свиты [Цыбулаев, Савко, 2017]. В настоящей работе мы несколько отошли от использованного в публикации [Маслов и др., 2024б] подхода к их отбору.

Сведения о составе гранитоидов Данополюнского орогена заимствованы из публикаций [Obst et al., 2004; Skridlaite et al., 2007; Šešarys et al., 2009; Johansson et al., 2016]. Среди них – гранитоиды и ортогнейсы (~1.45 млрд лет) о-ва Борнхольм, АМСГ-плутоны Литвы, граниты, вскрытые северо-восточнее о-ва Рюген, а также кварцевые монцониты, тоналиты, монцограниты и аплиты Южной Швеции ( $1458 \pm 6$  млн лет).

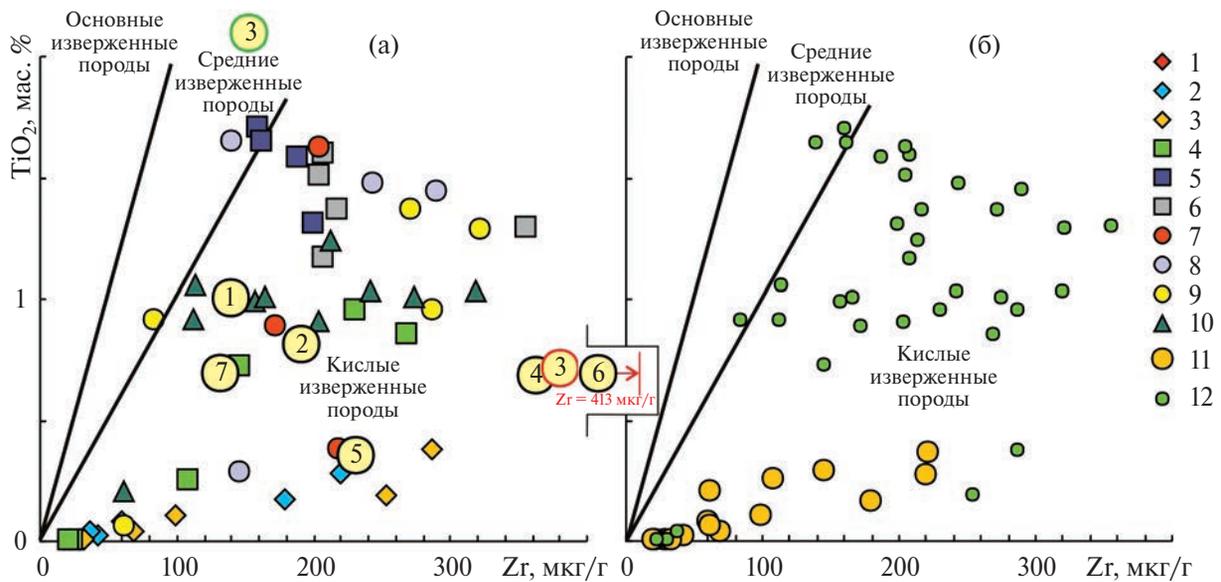
Источниками обломочного циркона с возрастaми 1.92...1.86 млрд лет могли выступать разнообразные палеопротерозойские комплексы пород Фенноскандии (свекофенниды). К типичным их представителям относятся граниты, диориты, гранодиориты, тоналиты, чарнокиты и трондьемиты юго-западной Финляндии [Väisänen et al., 2012; Kara et al., 2018] и ортопороды Пояса Саво

Западного Приладожья [Котова, Подковыров, 2014].

Определение состава пород-источников осадочного материала по литогеохимическим данным базируется на ряде приемов и подходов [Маслов и др., 2018, 2020 и ссылки там]. Ранее нами [Маслов и др., 2024б], на основе представленных в публикации [Jewuła et al., 2022a] аналитических данных, уже был намечен состав пород-источников сноса для глинистых пород волынского, редкинское, котлинское и раннекембрийского этапов накопления осадочных последовательностей Беларуси и Волыни. Так, мы предполагаем, что влияние продуктов размыва основных пород Волынского-Брестской КМП на формирование осадочных последовательностей Западной Беларуси и Волыни не сказывалось/было незначительным, начиная с котлинского времени, а для Восточной Беларуси – уже в редкинское время. Хотя в последнем случае нельзя исключать повторное появление источников основной кластики в котлинское время, пусть и отличных от Волынского-Брестской КМП.

На диаграмме Zr–TiO<sub>2</sub> [Hayashi et al., 1977], где нанесены фигуративные точки песчаников,

алевролитов и аргиллитов различных свит рифея и венда, почти все они тяготеют к полю составов, сформированных продуктами разрушения кислых магматических пород (рис. 2). На рассматриваемом графике мы показали также положение средних точек состава предполагаемых питающих провинций (объекты 1–7, см. выше). Средние точки объектов 1 (Осницко-Микашевичский пояс), 2 (Трансскандинавский пояс), 5 (Сарматия) и 7 (свекофениды) локализованы непосредственно в области точек индивидуальных образцов песчаников и алевролитов рифея. Эти объекты можно рассматривать как источники кластики для верхнедокембрийских осадочных последовательностей Волыно-Оршанского палеопргиба. Точки объектов 3 (Волыско-Брестская КМП), 4 (граниты рапакиви) и 6 (Данополонский ороген), вследствие высоких содержаний Zr или TiO<sub>2</sub>, расположены вне области точек песчаников, алевролитов и аргиллитов рифея и венда. По-видимому, если продукты размыва комплексов пород указанных объектов и поступали в область осадконакопления, то в основном в виде смеси с материалом из других источников.



**Рис. 2.** Положение точек состава песчаников, алевролитов и аргиллитов различных свит рифея и венда (а) и этих же пород без привязки к стратиграфическим уровням (б) на диаграмме Zr–TiO<sub>2</sub> [Hayashi et al., 1977].

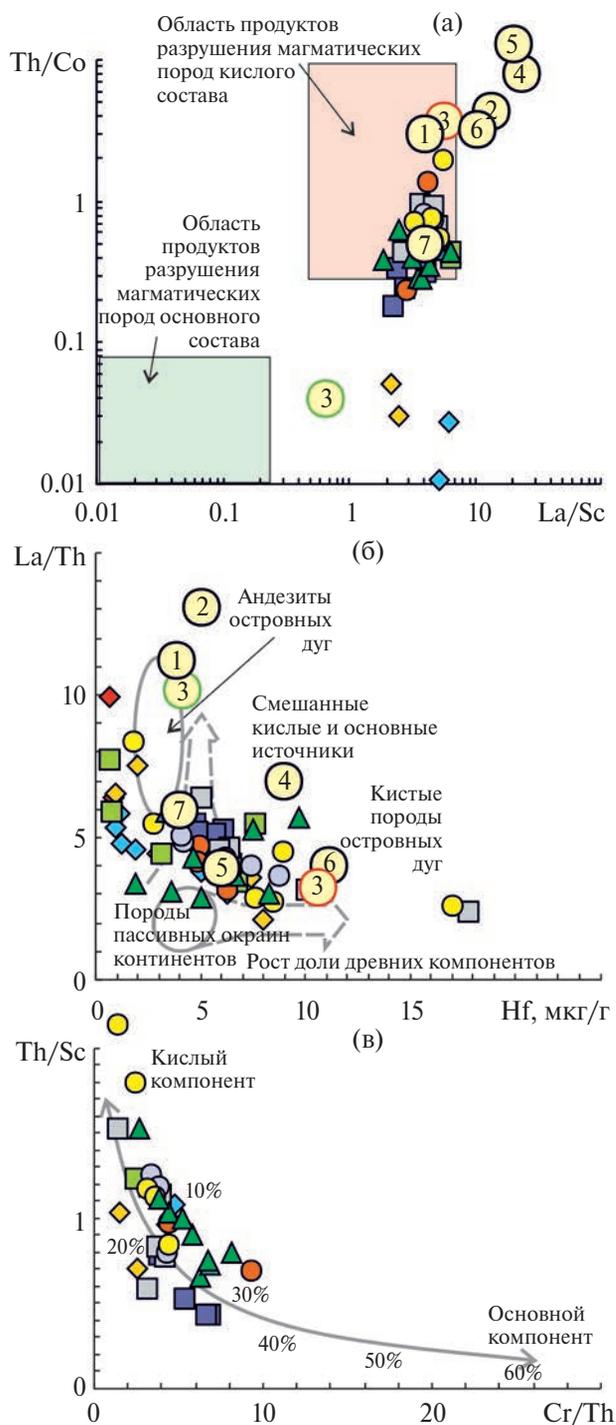
1–10 – свиты: 1 – рогачевская, 2 – руднянская, 3 – оршанская, 4 – глусская, 5 – лукомльская, 6 – лиозненская, 7 – низовская, 8 – сельяская, 9 – черницкая, 10 – котлинская; 11, 12 – породы без привязки: 11 – песчаники и крупнозернистые алевролиты, 12 – алевролиты и аргиллиты.

Цифры в кружках – средний состав (в соответствии с табл. 3) предполагаемых комплексов пород-источников алюмосиликокластики для осадочных последовательностей рифея и венда Беларуси: 1 – Осницко-Микашевичский пояс, 2 – Трансскандинавский пояс, 3 – Волыско-Брестская КМП (зеленый кружок – основные породы, красный – породы кислые), 4 – граниты рапакиви и ассоциирующие с ними образования, 5 – Сарматия, 6 – Данополонской ороген, 7 – свекофениды.

Для реконструкции состава источников обломочного материала по содержанию и соотношениям в песчаниках и тонкозернистых породах редких и рассеянных элементов предложено значительное количество различных диаграмм (см. обзоры [Маслов и др., 2018, 2020 и ссылки там]). Мы рассмотрим далее распределение фигуративных точек песчаников, алевролитов и аргиллитов нашей коллекции только на некоторых из них.

На диаграмме  $La/Sc-Th/Co$  [Cullers, 2002] преобладающая часть фигуративных точек алевролитов и аргиллитов венда также расположена в поле составов, характерном для продуктов разрушения магматических пород кислого состава (рис. 3а). Точки алевролитов руднянской и оршанской свит, обладающие заметно более низкими величинами  $Th/Co$ , смещены от указанного поля в сторону составов с некоторой долей продуктов эрозии пород основного состава. Это в определенной мере сближает состав слагающего их материала с составом основных магматических пород Волынского-Брестской КМП (объект 3), но последние заметно более молодого возраста и, конечно, не могли выступать в роли источников кластики. Наиболее близкое положение к области точек вендских алевролитов и аргиллитов занимают породы, принадлежащие объекту 7 (свекофенниты). Слагающие его породы, таким образом, могли быть источниками тонкой алюмосиликокластики для глинистых пород венда Волыно-Оршанского палеопргиба. Достаточно близки к указанной области также точки среднего состава пород Осницко-Микашевичского пояса и основных и кислых магматических пород Волынского-Брестской КМП. Средние составы пород из объектов 2, 4–6 характеризуются более высокими значениями  $La/Sc$ , чем подавляющая часть алевролитов и аргиллитов венда. По-видимому, продукты их разрушения смешивались с тонкой алюмосиликокластикой каких-то других источников.

Основная масса фигуративных точек песчаников, алевролитов и аргиллитов рифея и венда на диаграмме  $Hf-La/Th$  [Floyd, Leveridge, 1987] расположена в области смешения продуктов эрозии как кислых, так и основных источников (см. рис. 3б). Относительно высокое (12...20 и более  $мкг/г$ ) содержание в обломочных породах  $Hf$  дает основание считать весомым и вклад “древних компонентов”, т.е., по всей видимости, продуктов размыва пород кристаллического фундамента. Но такое утверждение в нашем случае наиболее справедливо только для отдельных образцов лиозненской и черницкой свит.



**Рис. 3.** Распределение фигуративных точек обломочных пород рифея и венда на дискриминантных диаграммах  $La/Sc-Th/Co$  [Cullers, 2002],  $Hf-La/Th$  [Floyd, Leveridge, 1987] и  $Cr/Th-Th/Sc$  [Condie, Wronekiewicz, 1990; Bracciali et al., 2007].

а, в – все породы, б – только аргиллиты и алевролиты. Условные обозначения см. рис. 2.

Самое близкое положение к области распространения фигуративных точек песчаников, алевролитов и аргиллитов рифея и венда на указанном графике занимают средние точки объектов 5 (Сарматия) и 7 (свекофенниды), и, в какой-то степени, объектов 3 (Волыньско-Брестская КМП, средние и кислые породы) и 6 (Данополонский ороген). Средние точки объектов 1 (Осницко-Микашевичский пояс), 2 (Трансскандинавский пояс), 3 (Волыньско-Брестская КМП, породы основного состава) и 4 (граниты рапакиви) локализованы вне указанной области. Это предполагает, что поступающая в результате эрозии слагающих их образований кластика не являлась единственным источником материала для формирования осадочных последовательностей.

На диаграмме Cr/Th–Th/Sc [Condie, Wronkiewicz, 1990] точки алевролитов и аргиллитов рифея и венда расположены вдоль той части линии смешения продуктов размыва кислых и основных магматических пород (эта линия показана в соответствии с представлениями авторов работы [Bracciali et al., 2007]), которая характерна для обломочных пород, сложенных на 70% и более материалом разрушения кислого петрофонда (см. рис. 3в). Наибольший вклад продуктов эрозии пород основного состава, исходя из распределения фигуративных точек на этой диаграмме, предполагается для лукомльской, лиозненской, отчасти котлинской свит и ряда образцов из низовской, селявской и черницкой свит. Это же мы видим и на диаграмме Zr–TiO<sub>2</sub> (см. рис. 2а).

Еще один хорошо зарекомендовавший себя подход, позволяющий реконструировать состав пород-источников сноса, это анализ систематики редкоземельных элементов (РЗЭ) в глинистых породах [McLennan et al., 1990; Интерпретация ..., 2001; Geochemistry ..., 2003; Маслов и др., 2018, 2020 и мн. др.]. Мы используем для него данные о содержании РЗЭ в алевролитах руднянской и оршанской свит рифея, а также в тонкозернистых породах венда. Нормирование содержания РЗЭ в указанных породах выполнено на содержание лантаноидов в хондрите [Taylor, McLennan, 1985]. Спектры распределения РЗЭ в различных референтных магматических породах (по [Condie, 1993]) показаны на рис. 4а.

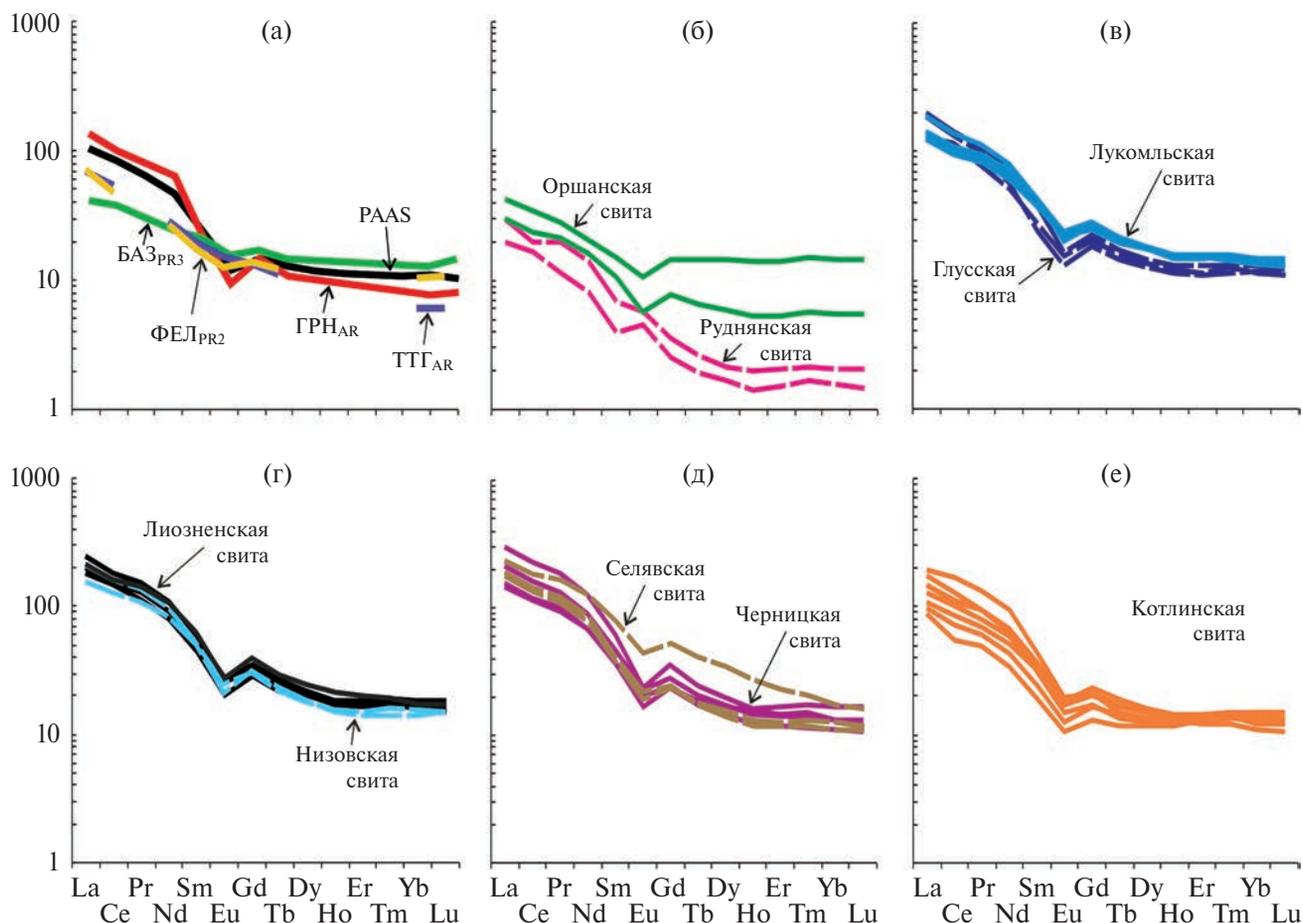
Алевролиты руднянской свиты характеризуются величинами (La/Yb)<sub>N</sub> – 12.63...13.91 (см. рис. 4б), что предполагает преобладание в них продуктов размыва кислых магматических пород, не похожих, однако, на средний архейский гранит. Деpletирование тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) для них не характерно (величина (Gd/Yb)<sub>N</sub>

варьирует от 1.64...1.68), а Eu аномалия положительная (1.18...1.43). Оршанские алевролиты обладают существенно меньшими значениями (La/Yb)<sub>N</sub> – 2.91 и 5.52. Такие величины дают основание считать, что в их составе может присутствовать существенная доля основной алюмосиликокластики, однако заметные отрицательные Eu аномалии (0.72 и 0.64. см. рис. 4б) не позволяют с этим согласиться.

Аргиллиты глусской свиты, так же как и алевролиты руднянской, имеют весьма высокие значения (La/Yb)<sub>N</sub>, варьирующие от 11.35 до 16.33. Деpletирование ТРЗЭ для них не характерно, а отрицательная Eu аномалия составляет от 0.57 до 0.65 (см. рис. 4в). Все это дает основание считать, что источниками кластики для обломочных пород данного стратиграфического уровня выступали породы кислого состава. Глинистые породы лукомльской и лиозненской свит имеют несколько меньшие, чем аргиллиты глусской свиты, величины (La/Yb)<sub>N</sub> – соответственно 8.85...12.41 и 10.07...14.85 (см. рис. 4в, 4г). Присутствие среди их выборки образцов с пониженными значениями (La/Yb)<sub>N</sub> (8.85, 9.36), как нам представляется, может указывать на существование в области сноса и пород основного состава. Для глинистых пород обеих свит характерны заметные отрицательные Eu аномалии (0.59...0.75 и 0.58...0.64). Деpletирование ТРЗЭ наблюдается в 4 образцах алевролитов из 7.

Глинистые породы редкинского региояруса характеризуются сходной РЗЭ-систематикой. Для них характерны высокие величины (La/Yb)<sub>N</sub> (низовская свита – 12.65...13.32, селявская – 13.37...17.00, черницкая – 11.57...18.04); параметр (Gd/Yb)<sub>N</sub> варьирует от 1.80 до 3.25. Величина Eu/Eu\* изменяется от 0.51 до 0.85 (см. рис. 4г, д). Алевролиты и аргиллиты котлинской свиты (см. рис. 4е) демонстрируют некоторое снижение значений (La/Yb)<sub>N</sub> (5.83...15.96), а также определенные вариации параметра (Gd/Yb)<sub>N</sub> (0.86...2.09). В то же время присущая им отрицательная Eu аномалия (0.63...0.68) принципиально не отличается от ее значений в аргиллитах селявской (0.64...0.70), лиозненской (0.58...0.65) или глусской (0.57...0.65) свит. Все это предполагает, что в позднем венде размыв затрагивал преимущественно зрелые в геохимическом отношении комплексы пород верхней континентальной коры.

Зрелая (геохимически дифференцированная) континентальная кора характеризуется специфическими магматизмом и метаморфизмом. Зрелость коры отражается и в геохимических



**Рис. 4.** Спектры распределения нормированного на хондрит [Taylor, McLennan, 1985] содержания РЗЭ в ряде референтных геохимических объектов (а), алевролитах и аргиллитах различных стратонов рифея и венда из нашей коллекции (б–е).

ГРН<sub>AR</sub> – средний гранит архея; ТТГ<sub>AR</sub> – тоналит-трондьемит-гранодиоритовая ассоциация архея; ФЕЛ<sub>PR2</sub> – средний состав кислой вулканической породы среднего протерозоя; БАЗ<sub>PR3</sub> – средний базальт верхнего протерозоя; ПААС – средний австралийский постархейский глинистый сланец. Все референтные объекты – по [Condie, 1993].

особенностях осадочных образований различных стадий ее развития. В зрелой коре распределение вещества отвечает полному континентальному профилю, а основными ее индикаторами являются калиевые граниты [Витте, 1981 и ссылки там]. В незрелой коре отсутствует гранитно-метаморфический слой, а “базальтовый слой” имеет существенно иные состав и мощность по сравнению со зрелой корой.

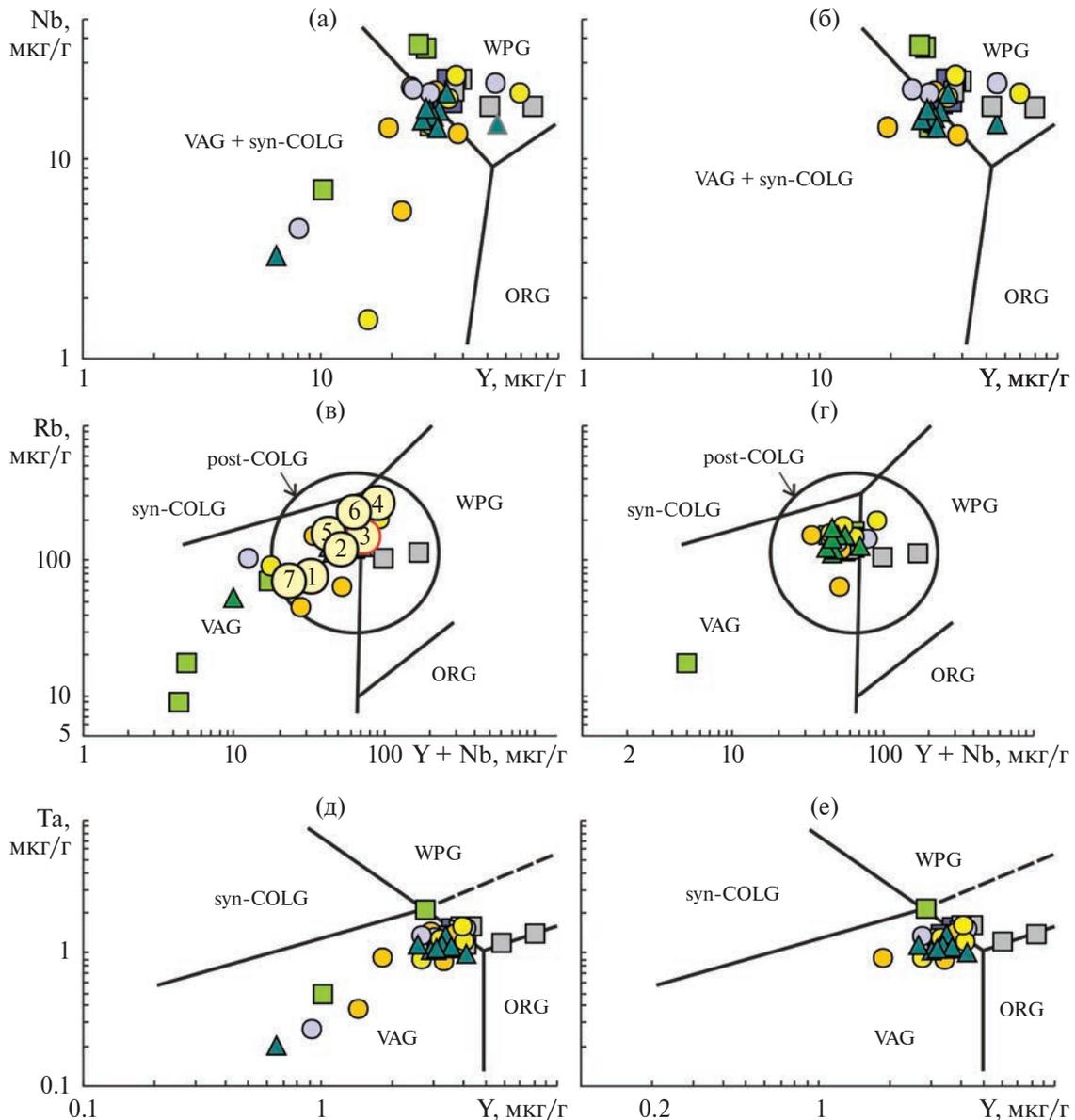
Общим признаком геохимической дифференцированности континентальной коры является ее высокая сиаличность, определяемая повышенным содержанием Si, Al, Na, K, Li, Rb, Cs, Ba, РЗЭ, U, Th и др. [Ножкин, 1983а, 1983б и др.; Летников, Левин, 2005]. При “созревании” коры, параллельно с увеличением содержания К<sub>2</sub>O [Коваленко и др., 1987; Хаин, Божко, 1988;

Докембрийская ..., 1988; Ронов и др., 1990] идет рост концентраций Rb, Sr, Ba, Th, Y, Hf, U, Zr, Sc, а содержание Cr, Co, Ni и ряда других элементов снижается. С учетом представлений о том, что ряд редких и рассеянных элементов переходят в обломочные породы практически в тех же концентрациях, что и свойственны им в верхней континентальной коре, геохимические особенности глинистых пород позволяют, так или иначе, оценить зрелость эродируемой верхней континентальной коры [Taylor, McLennan, 1985; Geochemistry ..., 2003; и др.].

Сходство валового химического состава алевролитов и аргиллитов венда Беларуси с составом пород, являющихся продуктами разрушения гранитоидов, позволяет попытаться оценить по геохимическим характеристикам тонкозернистых

пород [Маслов, 2022; Маслов, Подковыров, 2023]) “геодинамические типы” гранитоидов, которые могли быть источниками обломочного материала. Так, на диаграмме Y–Nb [Pearce et al., 1984] точки состава песчаников и алевролитов венда (рис. 5а) расположены преимущественно в поле WPG, некоторое количество их присутствует и в поле VAG + syn-COLG. Фигуративные точки тонкозернистых пород, которые значительно лучше, чем песчаники, отражают общий состав пород

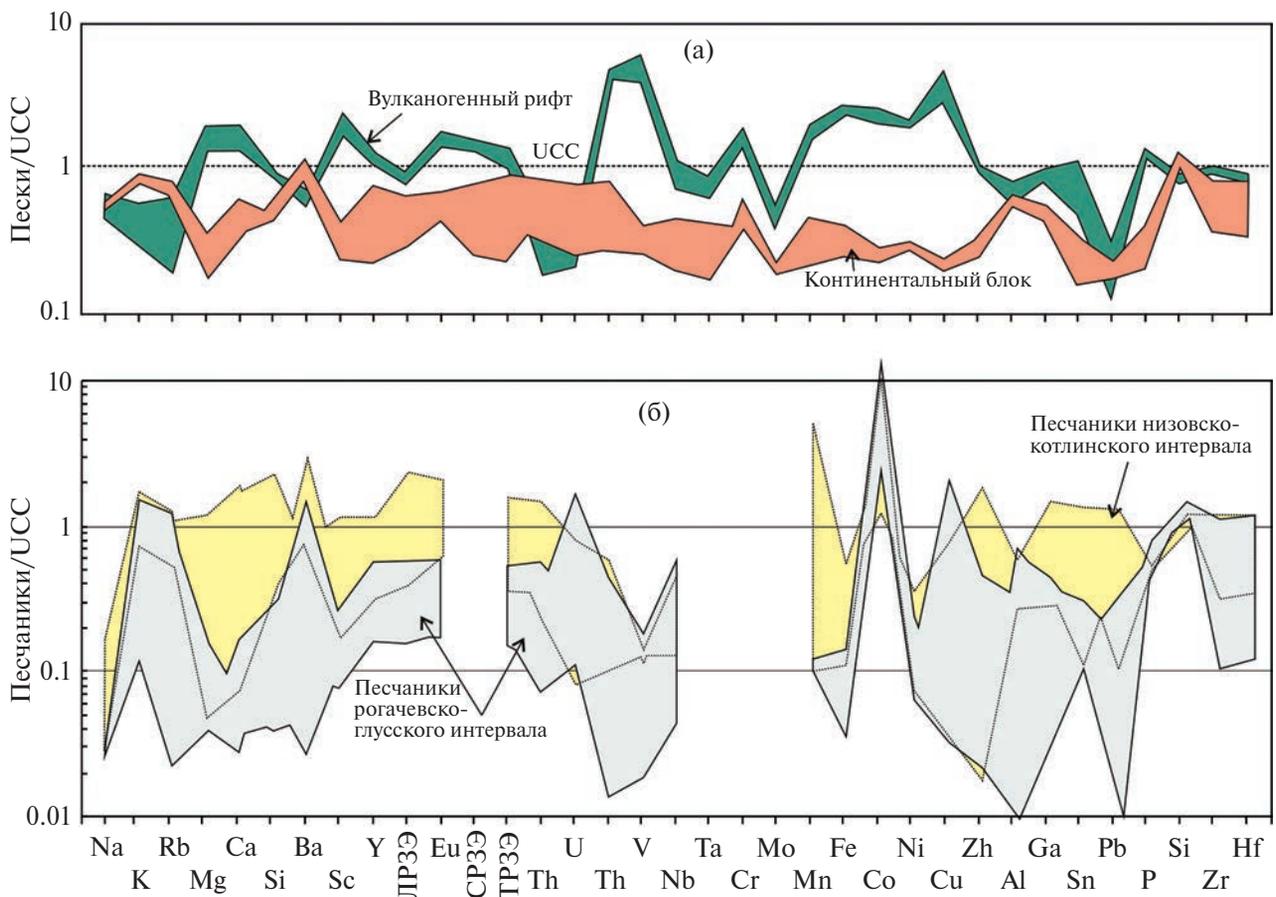
на размывавшейся суше, сосредоточены в поле WPG или в его области, граничащей с полем VAG + syn-COLG (см. рис. 5б). На диаграмме (Y + Nb)–Rb [Pearce et al., 1984] точки песчаников и глинистых пород венда сосредоточены в полях WPG и VAG (см. рис. 5в). Точки состава тонкозернистых обломочных пород венда, за исключением одной (! глусская свита), присутствуют исключительно в поле post-COLG (см. рис. 5г). Средние точки состава всех предполагаемых



**Рис. 5.** Характер распределения точек состава песчаников, алевролитов и аргиллитов (а, в, д), алевролитов и аргиллитов (б, г, е) венда на диаграммах Дж. Пирса с соавторами [Pearce et al., 1984] Y–Nb (а, б), (Y + Nb)–Rb (в, г) и Yb–Ta (д, е). Поля гранитов различной “геодинамической природы”: WPG – внутриплитные граниты; ORG – граниты океанических хребтов; post-COLG – постколлизийные граниты; syn-COLG – синколлизийные граниты; VAG – граниты вулканических дуг. Остальные условные обозначения см. рис. 2.

источников кластики расположены в этом же поле. В то же время средние точки объектов 1 (Осницко-Микашевичский пояс), 2 (Транскандинавский пояс), 5 (Сарматия) и 7 (свекофеннды) тяготеют на указанном графике к полю VAG, точки объектов 3 (Волынско-Брестская КМП, средние и кислые породы) и 6 (Данополонский ороген) локализованы на линии разграничения полей VAG и WPG, а средняя точка объекта гранитов рапакиви находится в поле WPG. На графике Yb-Ta [Pearce et al., 1984] точки тонкозернистых пород венда сосредоточены преимущественно у границы, разделяющей поля WPG и VAG (см. рис. 5д). Точки песчаников с заметно более низкими, по сравнению с глинистыми породами, концентрациями Yb "отодвинуты" от основной массы точек аргиллитов вглубь поля VAG (см. рис. 5е). Все сказанное дает основание предполагать, что источниками кластики для осадочных последовательностей венда являлись в основном граниты рапакиви.

Комплексные исследования минералогии и геохимии осадков крупных рек Африки, главным образом песков, а также песков пассивных окраин Африканского континента позволили установить, что такие источники кластики, как вулканические рифты/вулканические плато и континентальные блоки могут быть разграничены по литогеохимическим характеристикам продуктов, формирующихся в результате их эрозии [Garzanti et al., 2014 и др.]. Так, вулканокластические пески показывают повышенные содержания Mg, Ca, Sc, PЗЭ, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn и других элементов по сравнению с песками, образованными за счет разрушения кратонов. (рис. 6а). Если принять сказанное за рабочую гипотезу и попытаться применить ее к обломочным породам верхнего докембрия Волыно-Оршанского палеопргиба, то мы увидим следующее. Песчаники рогачевско-глусского интервала, несмотря на существенный разброс концентраций многих редких и рассеянных элементов, а также



**Рис. 6.** Нормированное на UCC содержание ряда редких и рассеянных, а также петрогенных элементов в песках крупных современных рек Южной Африки, дренирующих породы вулканических рифтов/плато и континентальных блоков (а), песчаниках рифейя и венда (б) нашей коллекции. CPЗЭ – средние лантаноиды (Sm, Eu, Gd, Tb и Dy).

петрогенных оксидов в них, показывают определенное сходство по характеру нормированных к УСС спектров их распределения с продуктами размыва крупных континентальных блоков Африки (см. рис. 6б). Повышенное против УСС в них содержание кобальта мы склонны считать артефактом. Песчаники лиозненской свиты (обр. Лр-540) в какой-то степени сопоставимы с вулканокластическими песками крупных рек Африки. Для них так же, как и для последних, характерно повышенное содержание Mg, легких РЗЭ (ЛРЗЭ – La, Ce, Pr и Nd), Eu, тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ – Ho, Er, Tm, Yb и Lu), Fe, Ni и ряда других элементов. Песчаники низовско-котлинского интервала занимают промежуточное положение.

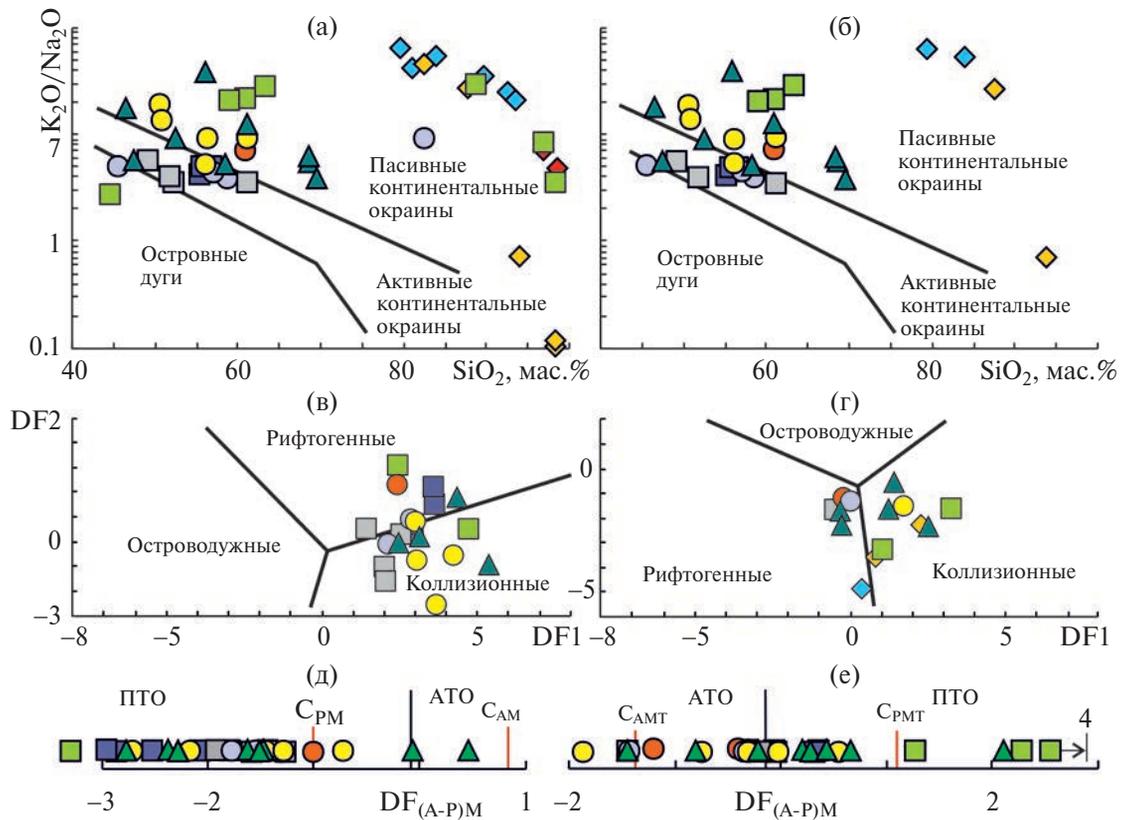
#### *Палеогеодинамические обстановки*

Валовый химический состав обломочных пород часто используется для реконструкции палеогеодинамических обстановок формирования осадочных последовательностей (обзор и анализ см., например, [Маслов и др., 2016; Маслов, Подковыров, 2021б]), и для этого в последние 40 с лишним лет предложено несколько достаточно широко используемых дискриминантных диаграмм разных поколений. Параллельно растет и скепсис исследователей относительно корректности реконструкций на основе получаемой с помощью таких диаграмм информации. Среди диаграмм первого поколения (1980–1990е гг.), на наш взгляд [Маслов и др., 2016], наиболее функциональна диаграмма  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$  [Roser, Korsch, 1986], в отличие от диаграмм М. Бхатиа [Bhatia, 1983], основанных на материале, который происходит преимущественно из областей развития активного вулканизма, и использующих такие параметры, как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ , диаграмма из работы [Roser, Korsch, 1986] построена на более универсальных параметрах. Использование их для расшифровки тектонических/палеогеодинамических обстановок формирования песчаников восходит к классическим публикациям Дж. Миддлтона [Middleton, 1960] и К. Крука [Crook, 1974], посвященным химической классификации песчаников и взаимосвязи процессов литогенеза (в широком смысле) и геотектоники. Важно также иметь в виду, что практически на всех подобных диаграммах мы видим классификационные поля, представляющие составы обломочных пород, сформированные в обстановках пассивных и активных континентальных окраин, а также островных дуг.

Фигуративные точки всех пород пилотной коллекции на диаграмме  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$  в большей степени тяготеют к полям пассивных и активных континентальных окраин (рис. 7а). Точки состава песчаников и алевролитов рогачевской, руднянской и оршанской свит рифея и аргиллитов низовской свиты венда локализованы исключительно в поле, характерном для продуктов эрозии комплексов пород пассивных континентальных окраин, т.е. время их накопления характеризовалось минимальной тектонической активностью. К этому же полю приурочена подавляющая часть точек состава пород глусской свиты. Точки песчаников и аргиллитов лукомльской и лиозненской свит присутствуют в другом поле этой диаграммы – активных континентальных окраин. Тонкозернистые породы и песчаники селявской свиты можно видеть во всех классификационных полях диаграммы, что, как и в случае волинских глинистых пород, предполагает присутствие в их составе вулканогенной примеси. Напротив, фигуративные точки таких же по гранулометрическому составу пород черницкой и котлинской свит в основном расположены в поле составов, типичных для пассивных континентальных окраин, т.е. они представляют собой осадочные образования, накопившиеся в периоды тектонического покоя.

Распределение точек состава алевролитов и глинистых пород рифея и венда Волыно-Оршанского палеогиба на рассматриваемом графике имеет тот же характер (см. рис. 7б). Все точки алевролитов руднянской, оршанской и аргиллитов глусской свит, а также большинства пород черницкой, низовской и котлинской свит расположены в классификационном поле “Пассивные континентальные окраины”, т.е. накапливались в достаточно спокойные в тектоническом отношении эпохи. Фигуративные точки аргиллитов лукомльской, лиозненской и селявской свит локализованы преимущественно в поле “Активные континентальные окраины”. По всей видимости, состав глинистых пород последней совокупности испытывает то или иное влияние продуктов размыва вулканических пород Волинско-Брестской КМП.

На диаграмме второго поколения (начало 2000–2010х гг.) DF1–DF2 (см. рис. 7в, 7г), предложенной в публикации [Verma, Armstrong-Altrin, 2013] присутствуют три классификационных поля, отвечающих составам обломочных пород, сформированным в рифтогенных, коллизионных и островодужных обстановках. В обеих ее версиях фигуративные точки рифейских алевролитов и вендских тонкозернистых пород попадают в поля, типичные для обломочных пород,



**Рис. 7.** Положение фигуративных точек всей выборки (а) либо тонкозернистых обломочных пород рифея и венда (б–г) или только венда (д, е) на диаграммах  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$  [Roser, Korsch, 1986] (а, б),  $\text{DF}_1\text{--DF}_2$  [Verma, Armstrong-Altrin, 2013] для низкокремнистых (в) и высококремнистых (г) разностей,  $\text{DF}_{(A-P)M}$  [Verma, Armstrong-Altrin, 2016] (д) и  $\text{DF}_{(A-P)MT}$  [Verma, Armstrong-Altrin, 2016] (е).

$C_{AM}$  и  $C_{PM}$  – усредненные значения для составов активных и пассивных тектонических обстановок с учетом содержания только основных петрогенных оксидов;  $C_{AMT}$  и  $C_{PMT}$  – то же, с учетом содержания основных петрогенных оксидов и ряда редких и рассеянных элементов. Черная линия на обеих диаграммах, близкая к 0, отвечает пограничному значению между различными тектоническими обстановками. ПТО – пассивные тектонические обстановки, АТО – активные тектонические обстановки. Формулы для расчета дискриминантных функций  $\text{DF}_{(A-P)M}$  и  $\text{DF}_{(A-P)MT}$  см. работу [Verma, Armstrong-Altrin, 2016].

сложенных продуктами эрозии коллизионных, либо рифтогенных образований. К первому тяготеют точки пород среднего рифея, а также глусской (за редким исключением) и черницкой свиты, ко второму – лукомльской, низовской и селявской свит. Составы пород лиозненской и котлинской свит попадают в оба поля. Все сказанное в принципе не противоречит представлениям предшественников о накоплении осадочных толщ венда на юго-западе Восточно-Европейского кратона под влиянием продуктов размыва пород фронта дислокаций/коллизионных образований и в обстановках, сходных с рифтогенными.

Для реконструкции палеогеодинамических обстановок формирования осадочных последовательностей венда Беларуси мы использовали также диаграммы третьего поколения  $\text{DF}_{(A-P)M}$

и  $\text{DF}_{(A-P)MT}$  [Verma, Armstrong-Altrin, 2016]. Как подчеркнуто авторами диаграмм, они разработаны с применением усовершенствованного математического аппарата. На диаграмме  $\text{DF}_{(A-P)M}$ , опирающейся только на содержание основных петрогенных оксидов, фигуративные точки тонкозернистых пород венда практически всех свит попадают в поле пассивных тектонических обстановок (см. рис. 7д). Исключение составляют несколько образцов алевролитов и аргиллитов котлинской свиты. На диаграмме  $\text{DF}_{(A-P)MT}$  (см. рис. 7е), при нанесении точек на которую учитывается не только содержание петрогенных оксидов, но и концентрации Cr, Nb, Ni, V, Y и Zr, распределение составов глинистых пород венда показывает сходство (за исключением низовской и, отчасти, черницкой свиты) с тем, что

наблюдается на диаграмме  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ : точки пород глусской свиты попадают в поле пассивных тектонических обстановок, лиозненской, низовской и селявской свит – в поле активных окраин (в пределах доверительного интервала), лукомльской – расположены вблизи границы составов, типичных для пассивных и активных окраин в пределах доверительного интервала, и, наконец, фигуративные точки алевролитов и аргиллитов черницкой и котлинской свит присутствуют в обоих полях.

#### Палеогеографические обстановки

К сожалению, нам не известны сколько-нибудь корректные литогеохимические подходы к реконструкции тех или иных элементов палеогеографии прошлых эпох. Только в последние годы, по данным о содержании и соотношении РЗЭ и Th в пелитовой фракции донных осадков приустьевых участков разных категорий современных рек [Bayon et al., 2015], оказалось возможно с теми или иными допущениями реконструировать типы рек геологического прошлого как один из элементов палеогеографии. На основе данных из указанной публикации предложены диаграммы  $(\text{La/Yb})_N\text{--Eu/Eu}^*$ ,  $(\text{La/Yb})_N\text{--Th}$  и  $(\text{La/Yb})_N\text{--(Eu/Sm)}_N$  [Маслов и др., 2017] с полями состава пелитовой фракции рек разных категорий. Это: 1) крупные реки с площадью водосборного бассейна  $> 100000 \text{ км}^2$  (например, Амазонка, Конго, Волга, Дунай и др.); 2) реки, дренирующие осадочные образования, площадь водосборного бассейна которых  $< 100000 \text{ км}^2$  (например, Сена, Шэннон, Сефид Руд и др.); 3) реки, питающиеся продуктами размыва “магматических/метаморфических” террейнов (Карони, Нарва, Тана и др.); 4) реки, дренирующие вулканические провинции (Камчатка, Уайкато, Гленариф и др.). Различные аспекты использования этих диаграмм рассмотрены в публикациях [Маслов, 2020; Маслов, Подковыров, 2021a, 2021b; Маслов, Мельничук, 2023; и др.] на примере осадочных толщ широкого возрастного диапазона.

На диаграмме  $(\text{La/Yb})_N\text{--Eu/Eu}^*$  точки состава алевролитов и аргиллитов рифея и венда Беларуси сконцентрированы в полях, характерных для пелитовой фракции современных рек категорий 1 и 2, а также категории 3 (рис. 8). В последнем поле присутствуют точки тонкозернистых пород глусской, лиозненской, селявской и ряда других свит. В целом описанная ситуация достаточно хорошо отражает тот факт, что источниками тонкой алюмосиликокластики для осадочных последовательностей рифея и венда



Рис. 8. Положение точек состава тонкозернистых пород рифея и венда на диаграмме  $(\text{La/Yb})_N\text{--Eu/Eu}^*$  [Маслов и др., 2017].  
Условные обозначения см. рис. 2.

Волыно-Оршанского палеопргиба являлись как осадочные, так и разнообразные магматические и метаморфические породы цоколя платформы. В то же время, как мы видим, точки алевролитов и аргиллитов практически отсутствуют в поле тонкой взвеси рек категории 4. Если это действительно так, то можно думать, что вклад продуктов размыва пород Волынской-Брестской КМП в состав рассматриваемых нами образований был в целом незначительным. Но этот вывод противоречит всему тому, что мы знаем о составе осадочных и вулканогенно-осадочных пород волынской серии, в том числе и результатам интерпретации их геохимических характеристик в настоящей статье.

#### Палеоклиматические обстановки

Практически все литогеохимические реконструкции палеоклимата основаны на тех или иных индикаторах зрелости поступающей в область осадконакопления кластики, т.е. это оценки не климата области седиментации, а в основном – климата палеоводосборов. Следует также иметь в виду, что индикаторы палеоклимата, а таковых сейчас в литературе насчитывается по разным оценкам более 40 [Маслов, Подковыров, 2023 и ссылки там], не позволяют судить о климате, реально существовавшем в ту или иную эпоху, так как являются показателями интегральными. Они суммируют влияние на субстрат и субсинхронных осадконакоплению процессов химического выветривания и параметров собственно субстрата. Последнее минимально в случае

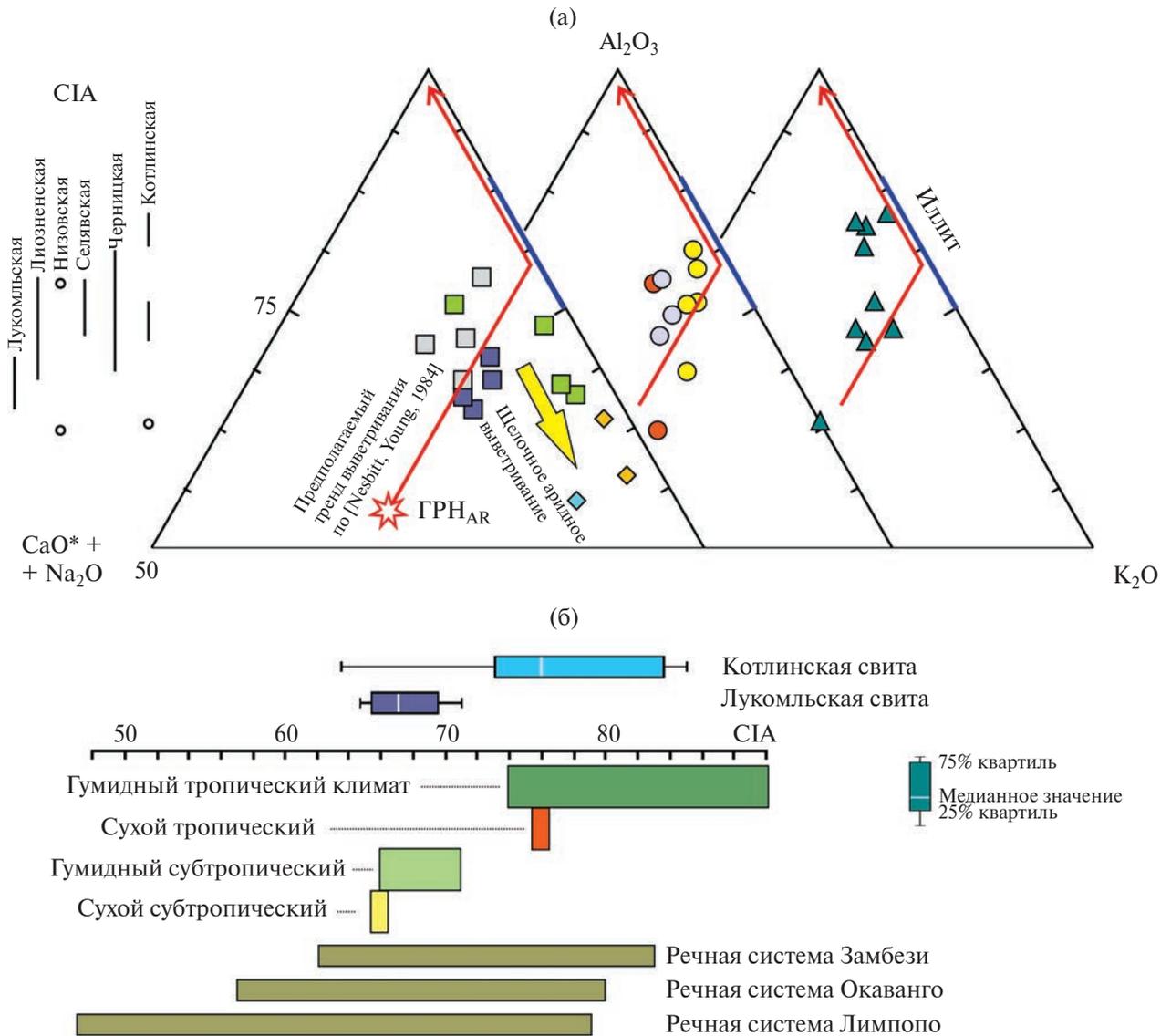
эрозии магматических и вулканических пород, но существенно возрастает при эрозии параметаморфитов и пород осадочных. В случае транспортировки кластики в приемный бассейн крупной рекой или несколькими крупными реками (реки категории 1), что имеет место в нашем случае, происходит смешение продуктов выветривания разных по составу комплексов пород из разных климатических областей. В итоге мы почти всегда действуем при реконструкции палеоклимата по литогеохимическим данным “полувслепую”, но, тем не менее, вынуждены делать это.

Далее рассмотрены изменения химического индекса изменения ( $CIA = 100Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$ ) [Nesbitt, Young, 1982]), использование которого в совокупности с диаграммой A–CN–K ( $Al_2O_3 - (CaO^* + Na_2O) - K_2O$ ), позволяет более или менее корректно оценить степень выветривания кислого петрофонда [Fedo, Babechuk, 2023]. Как показано выше, именно такой петрофонд преобладал при формировании стратон, представленных образцами в нашей пилотной коллекции. Указанный индекс рассчитывается по молекулярным количествам петрогенных оксидов; при этом в силу невозможности использовать метод расчета [Fedo et al., 1995] для определения  $CaO^*$ , входящего только в алюмосиликокластическую матрицу (т.е.  $CaO^*$ ), мы используем общее содержание  $CaO$  с поправками на присутствие в породах фосфатных  $Ca$ -содержащих минералов, но только для пород, которые ранее [Маслов и др., 2024a] не были определены нами в качестве карбонатизированных. При этом предполагается, что  $CaO$  входит в основном в состав олигоклаза и андезина, которые ранее были диагностированы в исследованиях [Jewiła, 2022a]. Таким образом, обсуждаемые далее величины  $CIA$  носят оценочный характер.

Если думать, что породы, за счет размыва которых возникли изучаемые нами обломочные образования, были близки по составу к среднему архейскому граниту, то большинство фигуративных точек рассматриваемых нами образцов выстраивается вдоль линии предполагаемого (по [Nesbitt, Young, 1984]) тренда выветривания (рис. 9а), за исключением глинистых пород глусской свиты. Последние, по всей видимости, демонстрируют такие величины  $CIA$  ввиду более значительного, чем в других породах, количества калиевых полевых шпатов, а не вследствие  $K$ -метасоматоза, если принимать по внимание работу [Fedo et al., 1995]. Это хорошо подтверждается расположением их фигуративных точек на различных диаграммах [Маслов и др., 2024а,

рис. 5]. Тонкозернистые обломочные породы глусской свиты похожи в этом на рифейские крупнозернистые алевролиты, нанесенные на диаграмму A–CN–K в настоящей работе для примера. В отношении рифейских алевролитов, как и песчаников, следует подчеркнуть, что накопление калия в них в сочетании с красноцветностью указывает на обстановки щелочного аридного выветривания [Юдович, Кетрис, 2000]. Если же справедливо предположение, что глусские тиллиты образовались за счет переотложения рифейских толщ [Paszowski et al., 2019], то нет ничего удивительного в том, что гляциогенные образования демонстрируют относительно высокие значения  $CIA$ . Иными словами,  $CIA$  в случае глусской свиты как индикатор палеоклимата непригоден. Для лукомльско–котлинского интервала наблюдается неявный тренд к увеличению значений  $CIA$  (лукомльская свита – 65–70, котлинская – 63–85,  $CIA_{\text{среднее}} = 77$ ) (см. рис. 9а). Однако мы склоняемся к версии, согласно которой занижение  $CIA$  для пород лукомльской свиты может быть связано с присутствием в них основной вулканокластики. Если это так, то величины  $CIA$  для пород волинского, редкинського и котлинского региоуровней в целом сопоставимы, а некоторое увеличение значений  $CIA$  следует связать с достаточно продолжительным временем выведения источников сноса на дневную поверхность.

Есть еще один подход к реконструкции климата, который также можно применить к рассматриваемой нами ситуации. На диаграмме  $(La/Yb)_N - Eu/Eu^*$  к полям рек категорий 1 и 2 (современные крупные реки и реки, питающиеся продуктами размыва преимущественно осадочных пород) тяготеют почти исключительно точки состава аргиллитов и алевролитов лукомльской и котлинской свит. Свойственные им средние, а также минимальные и максимальные величины  $CIA$  дают основание считать, в соответствии с представлениями, изложенными в публикации [Маслов, 2021], что слагающая их тонкая алюмосиликокластика формировалась в обстановках сухого и/или гумидного субтропического (лукомльская свита) и гумидного субтропического, сухого и гумидного тропического климата (котлинская свита) (см. рис. 9б). Подобного рода взвешенный материал характерен в настоящее время для речных систем Замбези, Окаванго, Лимпопо и ряда других крупных рек Африки [Garzanti et al., 2014]. Этот вывод не противоречит представлениям [Jewiła et al., 2022a] о том, что источниками кластики для венд-кембрийских осадочных последовательностей запада ВЕП выступали палеопочвы

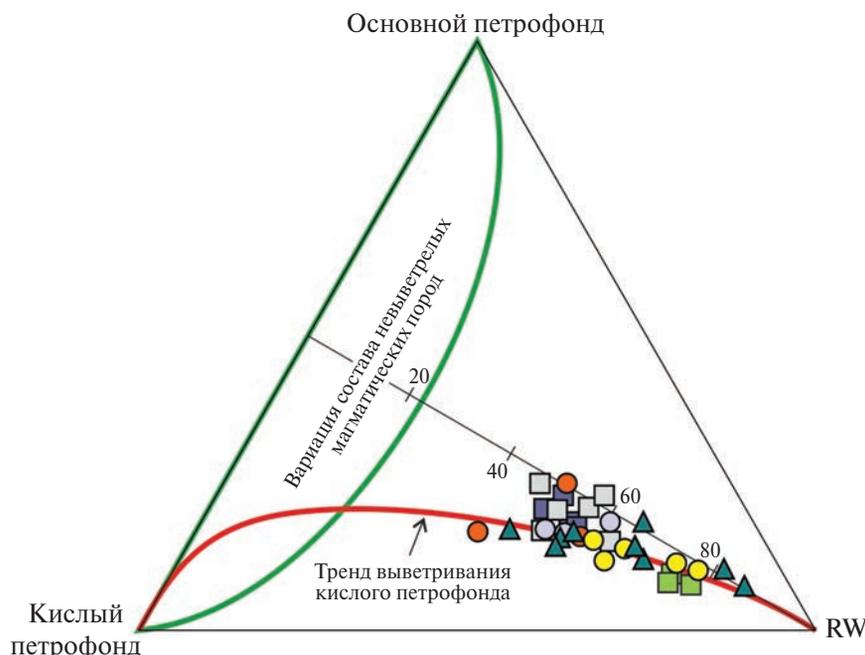


**Рис. 9.** Результаты использования несколько различных подходов к реконструкции интенсивности выветривания и палеоклимата применительно к рифейским алевролитам и вендским тонкозернистым образованиям. а – положение фигуративных точек на треугольной диаграмме А–СН–К [Nesbitt, Young, 1984]; б – сравнение значений CIA, свойственных тонкозернистым образованиям лукомльской и котлинской свит венда и осадкам разных климатических поясов и крупных речных систем Южной Африки. Условные обозначения см. рис. 2.

и коры выветривания на эффузивах и пирокластических породах Волынского-Брестской КМП и кристаллических образованиях Фенноскандии и, возможно, Сарматии, а во время накопления отложений волынского-котлинского интервала доминировал гумидный климат.

Интересные выводы о палеоклимате венда (хотя и несколько противоречащие приведенным выше) позволяет сделать применение т.н. “надежного” индекса выветривания (RW-индекса), разработанного на обучающих выборках, в которых

были представлены также и данные по профилям выветривания основных и кислых пород (субстрат-почва) [Cho, Ohta, 2022]. Этот индекс еще нуждается в тестировании, и, возможно, доработке, в том числе с использованием массива данных по осадочным породам, но даже сейчас он представляет особый интерес, так как решает несколько проблем, которыми “болеют” другие индексы, например, CIA и индекс выветривания Паркера (WIP). В частности, RW-индекс неплохо “справляется” с наличием в породах широко



**Рис. 10.** Распределение точек состава тонкозернистых обломочных пород венда из нашей коллекции на диаграмме “Основной петрофонд–Кислый петрофонд–RW-индекс”.

Формулы для расчета дискриминантных функций см. [Cho, Ohta, 2022].

Условные обозначения см. рис. 2.

распространенных аутигенных и биогенных компонентов, таких как фосфаты, кальцит и кремнезем. На его значения не влияет наличие в породах субсинхронной кислой пирокластике и вариации состава петрофонда. Причина подобной устойчивости заключается в том, что в формуле RW-индекса не учитывается содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в образце, а расчет значений основан на данных анализа нескольких независимых компонент.

Фигуративные точки вендских тонкозернистых пород на треугольной диаграмме “Основной петрофонд–Кислый петрофонд–RW-индекс” [Cho, Ohta, 2022] выстраиваются вдоль линии тренда, характерного для выветривания кислых пород, за исключением точек состава аргиллитов лукомльской и лиозненской свит, а также некоторых образцов из низовской и котлинской свит (рис. 10). Подобное распределение можно объяснить наличием в составе исследованной коллекции как образований, сложенных преимущественно продуктами эрозии кислых кристаллических пород фундамента, так и образований, в составе которых велика доля продуктов выветривания или пиро- и вулканокластике основного состава, что только подтверждает сделанные ранее выводы. В целом, исследованная выборка алевролитов и аргиллитов венда может быть уверенно разделена на две группы. К первой

принадлежат образцы со значениями RW-индекса  $>70$ ; подобные значения характерны для почв, образованных за счет выветривания в тропическом гумидном климате (oxisols и ultisols). Это некоторые образцы аргиллитов котлинской и черницкой свит. В группу 1 попадают и глинистые породы глусской свиты, что ставит под сомнение пригодность RW-индекса для реконструкции палеоклимата применительно к продуктам размыва аридных кор выветривания рифейского и вендского возраста. Группа 2 представлена тонкозернистыми обломочными породами со значениями RW-индекса  $\sim 50$ – $65$ , редко менее, типичными для почв умеренного (alfisols) климата средних широт и аридного климата (vertisols).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в последние годы исследования возраста популяций обломочного циркона в обломочных породах рифея и венда Беларуси дают основание считать, что основными поставщиками кластике для них являлись комплексы пород Осницко-Микашевичского и Транскандинавского поясов изверженных пород, основные и кислые породы Волыньско-Брестской КМП, граниты рапакиви, ассоциации пород Сарматии, а также Данополонского орогена и свекофеннид.

Мы систематизировали имеющиеся в литературе сведения о валовом химическом составе некоторых типичных породных ассоциаций перечисленных объектов (всего почти 650 индивидуальных химических анализов) и сопоставили распределение их средних фигуративных точек на ряде дискриминантных диаграмм с распределением индивидуальных точек состава песчаников, алевролитов и аргиллитов верхнего докембрия. Правомерность таких “прямых” сопоставлений вытекает из факта преобладания в составе как обломочных, так и глинистых пород рифея и венда материала первого седиментационного цикла/петрогенного [Jewuła et al., 2022a; Маслов и др., 2024a]. При этом, как и ранее [Маслов и др., 2024б], мы считаем, что ассоциации пород, рассматриваемые как прототипы источников кластики для осадочных толщ рифея и венда, могли не являться непосредственными источниками обломочного материала, но были в достаточной степени похожи по своему составу на такие источники.

Интерпретация литогеохимических характеристик песчаников, аргиллитов и алевролитов рифея и венда Беларуси позволяет нам предполагать, что они сложены в основном продуктами эрозии кислых магматических пород/гранитоидов, в том числе внутриплитных (несомненно, это граниты рапакиви) и островодужных. На преобладание в составе тонкозернистых пород кислой алюмосиликокластики также указывает и свойственная им систематика редкоземельных элементов. В качестве питающих провинций наиболее вероятны Осницко-Микашевичский и Трансскандинавский пояса, Сарматия и свекофенниды вкупе с какими-то другими образованиями. Доля продуктов разрушения пород основного петрофонда в рассматриваемых нами терригенных породах в целом не превышала 30%. Такой материал заметен в основном в породах волинской серии (продукты разрушения Волинско-Брестской КМП), а также некоторых образцах низовской, селявской и котлинской свит (обломки основных пород из других источников?). Наличие основной вулканокластики нередко приводит к тому, что на классификационных диаграммах фигуративные точки таких пород попадают в поля активных тектонических обстановок.

Исходя из особенностей локализации точек состава пород пилотной коллекции на ряде дискриминантных диаграмм, мы считаем, что палеогеодинамические обстановки их формирования были как достаточно пассивными, так и в определенной степени активными. Возможно,

в какие-то моменты времени они были схожи с рифтогенными обстановками, а в другие — с коллизионными, но, несомненно, это только некий эскиз представлений, верифицировать которые можно при работе с более представительными массивами данных.

Имеющийся в нашем распоряжении материал дает основание считать, что тонкая алюмосиликокластика в области осадконакопления транспортировалась в основном крупными реками.

Климат, при котором происходило выветривание петрофонда, в рифейское время скорее всего был аридным или семиаридным, о чем может свидетельствовать (в соответствии с представлениями Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [2000]) обогащение алевролитов и песчаников указанного временного интервала калием в сочетании с их красноцветностью. Обогащение калием, в свою очередь, приводит к отклонению фигуративных точек алевролитов руднянской и оршанской свит от предполагаемого тренда выветривания к вершине  $K_2O$  на диаграмме А—СН—К. Сходную ситуацию мы можем наблюдать для гляциогенных образований глусской свиты, вероятно, возникших за счет переотложения рифейских толщ [Paszowski et al., 2019].

Сравнение величин CIA в глинистых породах венда со значениями этого параметра во взвеси современных крупных рек различных климатических зон позволяет предполагать, что в вендское время климат был гумидным (субтропическим в раннем венде, за исключением глусского времени, и тропическим — в позднем венде). Однако, следует иметь в виду, что такой вывод основывается только на положении фигуративных точек тонкозернистых обломочных пород на диаграмме  $(La/Yb)_N - Eu/Eu^*$ . Использование RW-индекса позволяет прийти к иным выводам: возможное существование тропического гумидного климата в питающей провинции реконструируется только для отдельных образцов аргиллитов котлинской и черницкой свиты, тогда как остальные глинистые породы и алевролиты обладают значениями RW-индекса, более характерными для почв умеренного (alfisols) и аридного (vertisols) климата. Породы глусской свиты на диаграмме “Основной петрофонд—Кислый петрофонд—RW-индекс” близки к “гумидным” образцам котлинской и черницкой свит, что, безусловно, является ошибкой и позволяет думать, что данный индекс непригоден для реконструкции аридного климата.

В завершение серии публикаций, посвященных результатам исследования сравнительно небольшой пилотной коллекции песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнего докембрия Беларуси хочется подчеркнуть, что анализ валового химического состава обломочных пород при существующем разнообразии современных литогеохимических методов и подходов позволяет получить важную информацию, существенно дополняющую результаты исследования традиционными литологическими методами и позволяющую заметно расширить наши возможности в области палеогеодинамических, палеогеографических и палеоклиматических реконструкций.

### БЛАГОДАРНОСТИ

При подготовке рукописи были учтены и добавлены в текст с соответствующими ссылками фрагменты, предложенные О.Ф. Кузьменковой и А.Г. Лапцевич. Авторы признательны Г.Д. Стрельцовой и С.С. Манкевичу за помощь при отборе образцов керна, а также анонимным рецензентам, замечания и предложения которых позволили улучшить стиль и подачу материала. Иллюстрации к статье подготовлены Н.С. Глушковой.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены в рамках государственного задания ГИН РАН (FMMG-2023-0004, интерпретация литохимических данных), ИГД РАН (FMUW-2021-0003, геохимический анализ образцов, их первичное описание, общая характеристика изученных разрезов) и ИГГ УрО РАН (FUMZ-2023-0008, интерпретация литохимических данных в рамках подходов, развиваемых при исследованиях по указанной теме).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Аксаментова Н.А.* Формации и палеогеодинамика раннепротерозойского Осницко-Микашевичского вулканоплутонического пояса // *Літасфера*. 1997. № 7. С. 59–72.

*Витте Л.В.* Типы континентальной земной коры и история их развития. Новосибирск: Наука, 1981. 208 с.

Геология Беларуси / Отв. ред. А.С. Махнач, Р.Г. Гарецкий, А.В. Матвеев. Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001. 815 с.

*Голубкова Е.Ю., Кузьменкова О.Ф., Лапцевич А.Г. и др.* Палеонтологическая характеристика верхневендских–нижнекембрийских отложений в разрезе скважины Северо-Полоцкая Восточно-Европейской платформы,

Беларусь // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2022. Т. 30. № 6. С. 3–20.

Докембрийская геология СССР / В.Я. Хильтова, А.Б. Вревский, С.Б. Лобач-Жученко и др. Л.: Наука, 1988. 440 с.

*Зайцева Т.С., Кузьменкова О.Ф., Кузнецов А.Б. и др.* U–Th–Pb возраст детритового циркона из рифейских песчаников Волыно-Оршанского палеопргиба, Беларусь // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2023. Т. 31. № 5. С. 42–62.

Интерпретация геохимических данных / Отв. ред. Е.В. Складов. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.

*Коваленко В.И., Богатилов О.А., Дмитриев Ю.И., Кононова В.А.* Общие закономерности эволюции магматизма в истории Земли // *Магматические горные породы. Эволюция магматизма в истории Земли*. М.: Наука, 1987. С. 332–348.

*Коньшев А.А., Чевычелов В.Ю., Шановалов Ю.Б.* Два типа высококодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия // *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 1. С. 14–30.

*Котова Л.Н., Подковыров В.Н.* Раннепротерозойские ортопороды в свекокарелидах пояса Саво, Западное Приладожье: геохимические возможности // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2014. Т. 22. № 5. С. 3–21.

*Кузьменкова О.Ф., Лапцевич А.Г., Глаз Н.В.* К вопросу о бортниковской свите среднего рифея Беларуси // *Этапы формирования и развития протерозойской земной коры: стратиграфия, метаморфизм, магматизм, геодинамика* // *Материалы VI Российской конференции по проблемам геологии и геодинамики докембрия*. СПб.: Свое издательство, 2019. С. 122–124.

*Кузьменкова О.Ф., Лапцевич А.Г., Кузнецов А.Б. и др.* Актуальные вопросы стратиграфии рифея и венда Волыно-Оршанского палеоавлакогена запада Восточно-Европейской платформы // *Этапы формирования и развития протерозойской земной коры: стратиграфия, метаморфизм, магматизм, геодинамика* // *Материалы VI Российской конференции по проблемам геологии и геодинамики докембрия*. СПб.: Свое издательство, 2019. С. 125–127.

*Кузьменкова О.Ф., Носова А.А., Шумлянский Л.В.* Сравнение неопротерозойской Волынско-Брестской магматической провинции с крупными провинциями континентальных платобазальтов мира, природа низко- и высокотитанистого базитового магматизма // *Літасфера*. 2010. Т. 33. № 2. С. 3–16.

*Лапцевич А.Г., Голубкова Е.Ю., Кузьменкова О.Ф. и др.* Котлинский горизонт верхнего венда Беларуси: литологическое расчленение и биостратиграфическое обоснование // *Літасфера*. 2023. № 1(58). С. 17–25.

*Ларин А.М.* Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.

- Летников Ф.А., Левин К.Г.* Зрелость литосферы и приорода астеносферного слоя // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1201–1203.
- Маслов А.В.* Возможные “актуальные климатические образы” отложений различных литостратиграфических единиц рифея и венда Урала // Геологический вестник. 2021. № 1. С. 38–45.
- Маслов А.В.* Источники кластики для верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала: некоторые геохимические ограничения // Геохимия. 2022. Т. 67. № 11. С. 1124–1141.
- Маслов А.В.* Категории водосборов-источников тонкой алюмосиликокластики для отложений серебрянской и сывлицкой серий венда (Средний Урал) // Литосфера. 2020. Т. 20. № 6. С. 751–770.
- Маслов А.В., Козина Н.В., Шевченко В.П. и др.* Систематика редкоземельных элементов в современных донных осадках Каспийского моря и устьевых зон рек Мира: опыт сопоставления // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 2. С. 195–201.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю.* Существуют ли ограничения при реконструкции категорий рек, связанные с появлением высшей растительности? // Литология и полез. ископаемые. 2023. № 1. С. 69–95.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А. и др.* Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы // Литосфера. 2020. Т. 20. № 1. С. 40–62.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н.* Литогеохимия верхнедокембрийских терригенных отложений Беларуси. Сообщение 1. Валовый химический состав, общие черты и аномалии // Литология и полез. ископаемые. 2024а. № 4. С. 389–417.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Геохимия глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы (некоторые традиционные и современные подходы) // Литология и полез. ископаемые. 2023. № 4. С. 365–386.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Метаалевропелиты раннего докембрия: РЗЭ-Th-систематика как ключ к реконструкции источников слагающей их тонкой алюмосиликокластики // Литология и полез. ископаемые. 2021а. № 3. С. 216–242.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Положение пород, слагающих рифтогенные и коллизионные осадочные последовательности, на различных палеогеодинамических диаграммах // Геохимия. 2021б. Т. 66. № 2. С. 99–113.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Типы рек, питавших в рифее седиментационные бассейны юго-восточной окраины Сибирской платформы: эскиз реконструкции // Тихоокеан. геология. 2021в. Т. 40. № 4. С. 99–117.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Котова Л.Н.* Валовый химический состав песчаников и палеогеодинамические реконструкции // Литосфера. 2016. № 6. С. 33–55.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Граунов О.В.* Источники тонкой алюмосиликокластики для отложений венда и раннего кембрия запада Восточно-Европейской платформы: некоторые литогеохимические ограничения // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2024б. Т. 32. № 2. С. 3–25.
- Маслов А.В., Школьник С.И., Летникова Е.Ф. и др.* Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2018. 383 с.
- Ножкин А.Д.* Геолого-геохимические признаки зрелости архейских комплексов и причины рудоносности континентальных блоков земной коры // Геология и геофизика. 1983а. № 8. С. 41–48.
- Ножкин А.Д.* Радиоактивные элементы – индикаторы зрелости архейской континентальной коры // Докл. АН СССР. 1983б. Т. 270. № 1. С. 216–219.
- Носова А.А., Кузьменкова О.Ф., Веретенников Н.В. и др.* Неопротерозойская Волыньско-Брестская магматическая провинция на западе Восточно-Европейского кратона: особенности внутриплитного магматизма в области древней шовной зоны // Петрология. 2008. Т. 16. № 2. С. 115–147.
- Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Отв. ред. Б.М. Келлер, А.Ю. Розанов. М.: Наука, 1980. 118 с.
- Пашкевич И.К., Русаков О.М., Кутас Р.И. и др.* Строевые литосферы по комплексному анализу геолого-геофизических данных вдоль профиля DOBREFraction’99/DOBRE-2 (Восточно-Европейская платформа – Восточно-Черноморская впадина) // Геофизический журнал. 2018. Т. 40. № 5. С. 98–136.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.
- Савко К.А., Кориш Е.Х., Базиков Н.С. и др.* Палеопротерозойские гранодиориты I-типа Луневского массива в Курском блоке Сарматии: U–Pb возраст, изотопная систематика и источники расплавов // Вестник ВГУ. Сер. Геология. 2021. № 4. С. 4–23.
- Савко К.А., Самсонов А.В., Базиков Н.С. и др.* Гранитоиды востока Воронежского кристаллического массива. Геохимия, Th–U–Pb возраст и петрогенезис // Вестник ВГУ. Сер. Геология. 2011. № 2. С. 98–115.
- Соловов А.П., Матвеев А.А.* Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: Изд-во МГУ, 1985. 232 с.
- Стратиграфические схемы докембрийских и фанерозойских отложений Беларуси / Объяснительная записка. Минск: ГП “БелНИГРИ”, 2010. 282 с.
- Стрельцова Г.Д., Лапцевич А.Г., Кузьменкова О.Ф.* О рифейских отложениях восточной части Беларуси // Материалы VI Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы наук о Земле:

- исследования трансграничных регионов”. Брест: БГУ им. А.С. Пушкина, 2023. С. 200–203.
- Терентьев Р.А., Савко К.А.* Высокомагнезиальные низкотитанистые габбро-гранитные серии в палеопротерозое восточной Сарматии: геохимия и условия формирования // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 6. С. 1155–1183.
- Терентьев Р.А., Савко К.А., Самсонов А.В., Ларионов А.Н.* Геохронология и геохимия кислых метавулканитов лосевской серии Воронежского кристаллического массива // Докл. РАН. 2014. Т. 454. № 5. С. 575–578.
- Терентьев Р.А., Савко К.А., Скрябин В.Ю., Коршу Е.Х.* Петротип палеопротерозойского тоналит-трондьемит-гранодиоритового усманского комплекса Лосевской структурно-формационной зоны (Воронежский кристаллический массив) // Вестник ВГУ. Сер. Геология. 2015. № 4. С. 42–60.
- Хаин В.Е., Божко Н.А.* Историческая геотектоника. Докембрий. М.: Недра, 1988. 382 с.
- Хераскова Т.Н., Волож Ю.А., Антипов М.П. и др.* Корреляция позднедокембрийских и палеозойских событий на Восточно-Европейской платформе и в смежных палеоокеанических областях // Геотектоника. 2015. № 1. С. 31–59.
- Хераскова Т.Н., Волож Ю.А., Заможняя Н.Г. и др.* Структура и история развития западной части Восточно-Европейской платформы в рифее-палеозое по данным геотрансекта Ев-1 (Лодейное Поле – Воронеж) // Литосфера. 2006. № 2. С. 65–94.
- Чамов Н.П.* Структура и развитие Среднерусско-Беломорской провинции в неопротерозое. М.: ГЕОС, 2016. 233 с.
- Шарков Е.В.* Протерозойские анортозит-рапакиви-гранитные комплексы Восточно-Европейского кратона – пример внутриплитного магматизма в условиях аномально мощной сиалической коры // Литосфера. 2005. № 4. С. 3–21.
- Шумлянский Л.В.* Геохимия пород Осницко-Микашевичского вулcano-плутонического пояса Украинского щита // Геохимия. 2014. № 11. С. 972–985.
- Шумлянский Л.В., Кузьменкова О.Ф., Цымбал С.Н. и др.* Геохимия и изотопный состав Sr и Nd в интрузивных телах высокотитанистых долеритов Волыни // Мінералогічний журнал. 2011. Т. 33. № 2(168). С. 72–82.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- Al-Ani T., Ahtola T., Kuusela J.* Critical metals mineralization in the late-stage intrusions of Wiborg Batholith, Southern Finland // GTK Archive Report, Geologian Tutkimuskeskus, Espoo, 2017. 39 p.
- Angvik T.L., Bagas L., Korneliussen A.* Geochemical evidence for arc-related setting of Paleoproterozoic (1790 Ga) volcano-sedimentary and plutonic rocks of the Rombak Tectonic Window. Manuscript in unpubl. PhD thesis, Structural development and metallogenesis of Paleoproterozoic volcano-sedimentary rocks of the Rombak Tectonic Window. UiT – The Arctic University of Norway, 2014. <https://hdl.handle.net/10037/7300>
- Baginski B., Duchesne J.-C., Vander Auwera J. et al.* Petrology and geochemistry of rapakivi-type granites from the crystalline basement of NE Poland // Geological Quarterly. 2001. V. 45. P. 33–52.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C. et al.* Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 170. P. 17–38.
- Bhatia M.R.* Plate tectonics and geochemical composition of sandstones // J. Geol. 1983. V. 91. P. 610–627.
- Bojanowski M.J., Marciniak-Maliszewska B., Srodon J., Liivamagi S.* Extensive non-marine depositional setting evidenced by carbonate minerals in the Ediacaran clastic series of the western East European Craton // Precambrian Res. 2021. V. 365. 106379.
- Bracciali L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S.* Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins // Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry / Eds J. Arribas, S. Critelli, M.J. Johnsson // Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 2007. V. 420. P. 73–93.
- Cawood P.A., Pisarevsky S.A.* Laurentia-Baltica-Amazonia relations during Rodinia assembly // Precambrian Res. 2017. V. 292. P. 386–397.
- Čečarys A., Bogdanova S., Janson C. et al.* The Stenshuvud and Tåghusa granitoids: new representatives of Mesoproterozoic magmatism in southern Sweden // GFF. 2002. V. 124. № 3. P. 149–162.
- Cho T., Ohta T.* A robust chemical weathering index for sediments containing authigenic and biogenic materials // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 2022. V. 608. 111288.
- Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chem. Geol. 1993. V. 104. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A.* The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. V. 97. P. 256–267.
- Crook K.A.W.* Lithogenesis and geotectonics: the significance of compositional variation in flysch arenites (graywackes) // Modern and ancient geosynclinal sedimentation / Eds R.H. Dott, R.H. Shaver // SEPM Spec. Pub. 1974. № 19. P. 304–310.
- Cullers R.L.* Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // Chem. Geol. 2002. V. 191. P. 305–327.
- Dudzisz K., Lewandowski M., Werner T. et al.* Paleolatitude estimation and premises for geomagnetic field instability from the Proterozoic drilling core material of the south-

- western part of the East European Craton // *Precambrian Res.* 2021. V. 357. 106135.
- Fedo C.M., Babechuk M.G.* Petrogenesis of siliciclastic sediments and sedimentary rocks explored in three-dimensional  $Al_2O_3$ -CaO\* + Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-FeO + MgO (A-CN-K-FM) compositional space // *Can. J. Earth Sci.* 2023. V. 60. P. 818–838.
- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M.* Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // *Geology.* 1995. V. 23. P. 921–924.
- Floyd P.A., Leveridge B.E.* Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones // *J. Geol. Soc. (London).* 1987. V. 144. P. 531–542.
- Garzanti E., Dinis P., Vezzoli G., Borromeo L.* Sand and mud generation from continental flood basalts in contrasting landscapes and climatic conditions (Parana-Etendeka conjugate igneous provinces, Uruguay and Namibia) // *Sedimentology.* 2021. V. 68. P. 3447–3475.
- Garzanti E., Vermeesch P., Padoan M. et al.* Provenance of Passive-Margin Sand (Southern Africa) // *J. Geol.* 2014. V. 122. P. 17–42.
- Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments / Ed. D.R. Lentz // *Geol. Ass. Canada.* 2003. *GeoText* 4. 184 p.
- Grabarczyk A., Wiszniewska J., Krzemińska E., Petecki Z.* A new A-type granitoid occurrence in southernmost Fennoscandia: geochemistry, age and origin of rapakivi-type quartz monzonite from the Pietkowo IG1 borehole, NE Poland // *Mineralogy and Petrology.* 2023. V. 117. P. 1–25.
- Grimmer J.C., Hellström F.A., Greiling R.O.* Traces of the Transscandinavian Igneous Belt in the central Scandinavian Caledonides: U-Pb zircon dating and geochemistry of crystalline basement rocks in the Middle Allochthon // *GFF.* 2016. V. 138. P. 320–335.
- Hayashi K., Fujisawa H., Holland H., Ohmoto H.* Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1977. V. 61. P. 4115–4137.
- Ielpi A., Fralick P., Ventra D. et al.* Fluvial floodplains prior to greening of the continents: Stratigraphic record, geodynamic setting, and modern analogues // *Sed. Geol.* 2018. V. 372. P. 140–172.
- Jewuła K., Środoń J., Kędzior A. et al.* Sedimentary, climatic, and provenance controls of mineral and chemical composition of the Ediacaran and Cambrian mudstones from the East European Craton // *Precambrian Res.* 2022a. V. 381. 106850.
- Jewuła K., Srodon J., Kuligiewicz A. et al.* Critical evaluation of geochemical indices of palaeosalinity involving boron // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2022b. V. 322. P. 1–23.
- Johansson Å., Waight T., Andersen T., Simonsen S.L.* Geochemistry and petrogenesis of Mesoproterozoic A-type granitoids from the Danish Island of Bornholm, southern Fennoscandia // *Lithos.* 2016. V. 244. P. 94–108.
- Jurvanen T., Eklund O., Väisänen M.* Generation of A-type granitic melts during the late Svecofennian metamorphism in southern Finland // *GFF.* 2005. V. 127. P. 139–147.
- Kara J., Väisänen M., Johansson Å. et al.* 1.90–1.88 Ga arc magmatism of central Fennoscandia: geochemistry, U–Pb geochronology, Sm–Nd and Lu–Hf isotope systematics of plutonic-volcanic rocks from southern Finland // *Geologica Acta.* 2018. V. 16. P. 1–23.
- Kheraskova T.N., Didenko A.N., Bush V.A., Volozh Yu.A.* The Vendian–Early Paleozoic History of the Continental Margin of Eastern Paleogondwana, Paleoasian Ocean, and Central Asian Foldbelt // *Rus. J. Earth Sci.* 2003. V. 5. P. 165–184.
- Kirs J., Haapala I., Rämö O.T.* Anorogenic magmatic rocks in the Estonian crystalline basement // *Proc. Estonian Acad. Sci. Geol.* 2004. V. 53. P. 210–225.
- Klein R., Salminen J., Mertanen S.* Baltica during the Ediacaran and Cambrian: a paleomagnetic study of Hailuoto sediments in Finland // *Precambrian Res.* 2015. V. 267. P. 94–105.
- Kosunen P.* The rapakivi granite plutons of Bodom and Obbnäs, southern Finland: petrography and geochemistry // *Bull. Geol. Soc. Finland.* 1999. V. 71. Part 2. P. 275–304.
- Kotilainen A.K., Mänttari I., Kurhila M. et al.* New monazite U–Pb age constraints on the evolution of the Paleoproterozoic Vaasa granitoid batholith, western Finland // *Bull. Geol. Soc. Finland.* 2016. V. 88. P. 5–20.
- Kremer B., Kazmierczak J., Srodon J.* Cyanobacterial-algal crusts from Late Ediacaran paleosols of the East European Craton // *Precambrian Res.* 2018. V. 305. P. 236–246.
- Krzywiec P., Poprawa P., Mikołajczak M. et al.* Deeply concealed half-graben at the SW margin of the East European Craton (SE Poland) – evidence for Neoproterozoic rifting prior to the break-up of Rodinia // *J. Palaeogeography.* 2018. V. 7. P. 88–97.
- Kuzmenkova O.F., Laptsevich A.G., Streltsova G.D., Minenkova T.M.* Riphean and Vendian of the conjugation zone of the Orshanskya Depth and the Zlobin Saddle (Bykhovskaya parametric borehole) // *Материалы Международной научной конференции “Проблемы геологии Беларуси и смежных территорий”, посвященной 100-летию со дня рождения академика НАН Беларуси А.С. Махнача.* Минск: СтроймедияПроект, 2018. P. 101–105.
- Kuzmenkova O.F., Shumlyanskyi L.V., Nosova A.A. et al.* Petrology and correlation of trap formations of the Vendian in the adjacent areas of Belarus and Ukraine // *Літацфера.* 2011. Т. 35. № 2. С. 3–11.
- Lassen A., Thybo H., Berthelsen A.* Reflection seismic evidence for Caledonian deformed sediments above Sveconorwegian basement in the southwestern Baltic Sea // *Tectonics.* 2001. V. 20. P. 268–276.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al.* Paleosols on the Ediacaran basalts of the East European Craton: a unique

- record of paleoweathering with minimum diagenetic overprint // *Precambrian Res.* 2018. V. 316. P. 66–82.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al.* Precambrian paleosols on the Great Unconformity of the East European Craton: an 800 million year record of Baltica's climatic conditions // *Precambrian Res.* 2021. V. 363. 106327.
- McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B.* Geochemical and Nd–Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2015–2050.
- Merdith A.S., Williams S.E., Collins A.S. et al.* Extending full-plate tectonic models into deep time: Linking the Neoproterozoic and the Phanerozoic // *Earth Sci. Rev.* 2021. V. 214. 103477.
- Middleton G.V.* Chemical composition of sandstones // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1960. V. 71. P. 1011–1026.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature.* 1982. V. 299. P. 715–717.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. P. 1523–1534.
- Neymark L.A., Amelin Yu.V., Larin A.M.* Pb–Nd–Sr Isotopic and Geochemical Constraints on the Origin of the 1.54–1.56 Ga Salmi Rapakivi Granite Anorthositic Batholith (Karelia, Russia) // *Mineralogy and Petrology.* 1994. V. 50. P. 173–193.
- Nolte N., Kleinhanns I.C., Baero W., Hansen B.T.* Petrography and whole-rock geochemical characteristics of Västervik granitoids to syenitoids, southeast Sweden: constraints on petrogenesis and tectonic setting at the southern margin of the Svecofennian domain // *GFF.* 2011. V. 133. P. 173–194.
- Obst K., Hammer J., Katzung G., Korich D.* The Mesoproterozoic basement in the southern Baltic Sea: insights from the G 14–1 off-shore borehole // *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.).* 2004. V. 93. P. 1–12.
- Paczeńska J.* The evolution of late Ediacaran riverine-estuarine system in the Lublin-Podlasie slope of the East European Craton, southeastern Poland. Warszawa: Polish Geological Institute, 2010. 96 p.
- Paszkowski M., Budzyn B., Mazur S. et al.* Detrital zircon U–Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, Belarus // *Precambrian Res.* 2019. V. 331. 105352.
- Paszkowski M., Kędzior A., Shumlyanskyy L.* Well-preserved Proterozoic pre- and post-Vilchanka periglacial phenomena on western Baltica Palecontinent // *Geology and Mineral Resources of Ukraine: 100-years Anniversary Conference of the Institute of Geology, Mineralogy, and Mineral Resources of National Academy of Sciences, Kiev, Ukraine / Book of Abstracts.* Kiev, 2018. P. 190–191.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G.* Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. Petrol.* 1984. V. 25. P. 956–983.
- Pease V., Daly J.S., Elming S.-A. et al.* Baltica in the Cryogenian, 850–630 Ma // *Precambrian Res.* 2008. V. 160. P. 46–65.
- Poprawa P.* Geological setting and Ediacaran–Palaeozoic evolution of the western slope of the East European craton and adjacent regions // *Annales Societatis Geologorum Poloniae.* 2019. V. 89. P. 347–380.
- Poprawa P., Krzemińska E., Paczeńska J., Armstrong R.* Geochronology of the Volyn volcanic complex at the western slope of the East European Craton – Relevance to the Neoproterozoic rifting and the break-up of Rodinia/Pannotia // *Precambrian Res.* 2020. V. 346. 105817.
- Poprawa P., Radkovets N., Rauball J.* Ediacaran–Paleozoic subsidence history of the Volyn-Podillya-Moldova basin (Western and SW Ukraine, Moldova, NE Romania) // *Geol. Quarterly.* 2018. V. 62. P. 459–486.
- Robert B., Domeier M., Jakob J.* On the origins of the Iapetus Ocean // *Earth Sci. Rev.* 2021. V. 221. 103791.
- Roser B.P., Korsch R.J.* Determination of tectonic setting of sandstone–mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio // *J. Geol.* 1986. V. 94. P. 635–650.
- Rożanov A.Y., Łydka K.* (Eds). Palaeogeography and Lithology of the Vendian and Cambrian of the Western East-European Platform. Warsaw: Wydawnictwa Geologiczne, 1987. 114 p.
- Rutanen H., Andersson U.B.* Mafic plutonic rocks in a continental-arc setting: geochemistry of 1.87–1.78 Ga rocks from south-central Sweden and models of their palaeotectonic setting // *Geol. J.* 2009. V. 44. P. 241–279.
- Saintot A., Stephenson R.A., Stovba S. et al.* The evolution of the southern margin of Eastern Europe (Eastern European and Scythian platforms) from the Latest Precambrian–Early Palaeozoic to the Early Cretaceous // *Geol. Soc. Lond. Memoirs.* 2006. V. 32. P. 481–505.
- Salin E., Sundblad K., Woodard J., O'Brien H.* The extension of the Transscandinavian Igneous Belt into the Baltic Sea Region // *Precambrian Res.* 2019. V. 328. P. 287–308.
- Scotese C.R.* Continental drift. Paleomap Project / Department of Geology, University of Texas at Arlington. 1994. 75 p.
- Shumlyanskyy L., Bekker A., Tarasko I. et al.* Detrital Zircon Geochronology of the Volyn–Orsha Sedimentary Basin in Western Ukraine: Implications for the Meso-Neoproterozoic History of Baltica and Possible Link to Amazonia and the Grenvillian–Sveconorwegian–Sunsas Orogenic Belts // *Geosciences.* 2023. V. 13. 152. <https://doi.org/10.3390/geosciences13050152>
- Skridlaite G., Whitehouse M., Rimša A.* Evidence for a pulse of 1.45 Ga anorthosite–mangerite–charnockite–granite (AMCG) plutonism in Lithuania: implications for the Mesoproterozoic evolution of the East European Craton // *Terra Nova.* 2007. V. 19. P. 294–301.
- Skridlaite G., Wiszniewska J., Duchesne J.-C.* Ferro-potassic A-type granites and related rocks in NE Poland

- and S Lithuania: west of the East European Craton // *Precambrian Res.* 2003. V. 124. P. 305–326.
- Srodon J., Condon D.J., Golubkova E. et al.* Ages of the Ediacaran Volyn-Brest trap volcanism, glaciations, paleosols, Podillya Ediacaran soft-bodied organisms, and the Redkino-Kotlin boundary (East European Craton) constrained by zircon single grain U-Pb dating // *Precambrian Res.* 2023. V. 386. 106962.
- Srodon J., Gerdes A., Kramers J., Bojanowski M.J.* Age constraints of the Sturtian glaciation on western Baltica based on U-Pb and Ar-Ar dating of the Lapichi Svita // *Precambrian Res.* 2022. V. 371. 106595.
- Starostenko V., Janik T., Yegorova T. et al.* Seismic model of the crust and upper mantle in the Scythian Platform: the DOBRE-5 profile across the north western Black Sea and the Crimean Peninsula // *Geoph. J. Inter.* 2015. V. 201. P. 5–8.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Väisänen M., Johansson Å., Andersson U.B. et al.* Palaeoproterozoic adakite- and TTG-like magmatism in the Svecofennian orogen, SW Finland // *Geologica Acta.* 2012. V. 10. P. 351–371.
- Verma S.P., Armstrong-Altrin J.S.* Geochemical discrimination of siliciclastic sediments from active and passive margin settings // *Sed. Geol.* 2016. V. 332. P. 1–12.
- Verma S.P., Armstrong-Altrin J.S.* New multi-dimensional diagrams for tectonic discrimination of siliciclastic sediments and their application to Precambrian basins // *Chem. Geol.* 2013. V. 355. P. 117–133.

## LITHOGEOCHEMISTRY OF UPPER PRECAMBRIAN TERRIGENOUS ROCKS OF BELARUS. COMMUNICATION 2. PROVENANCE, PALEOGEODYNAMICS, PALEO GEOGRAPHY, PALEOCLIMATE

A. V. Maslov<sup>1,\*</sup>, O. Yu. Melnichuk<sup>2</sup>, A. B. Kuznetsov<sup>3</sup>, V. N. Podkovyrov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, Academician Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620110 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Makarov emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

\*e-mail: [amas2004@mail.ru](mailto:amas2004@mail.ru)

This publication completes the consideration of the lithogeochemical features study of a pilot collection of the Riphean and the Vendian sandstones, siltstones and mudstones (last one identified based on the interpretation results) of the Belarus. Data on the age of detrital zircon published in recent years suggest that the source rocks for the Upper Precambrian deposits of this region were the Osnitsk-Mikashevichi and the Trans-Scandinavian igneous belts, the Volyn-Brest large igneous province, rapakivi granites, as well as various associations of rocks of Sarmatia, the Danopolonian orogen and Svecofennides. The distribution of clastic rocks data points of our collection on provenance, paleogeodynamic, paleogeographic and paleoclimatic discriminant diagrams, which based mainly on the lithogeochemical composition, allows us to draw a number of conclusions. We are considering that the Riphean and the Vendian strata of the Belarus are composed mainly of intraplate granitoids erosion products, as well as various felsic igneous rocks of island-arc and syncollisional genesis. The part of mafic rocks erosion products among them generally does not exceed 30%. It's noticeable mainly in rocks of the Volyn series (products of the Volyn-Brest large igneous province erosion), as well as in some samples of the Nizov, Selyavy and Kotlin formations (fragments of mafic rocks from other sources?). Source to sink transporting was carried out mainly by large rivers. Paleogeodynamic settings varied from quite active to quite passive. The paleoclimate in the Riphean was most likely arid/semiarid, and in the Vendian it was humid, from subtropical in the early (except for the Gluska Formation) to tropical in the Late Vendian. The research results also make it possible to show some work features for known paleoclimate reconstruction methods and techniques.

**Keywords:** Riphean, Vendian, clastic rocks, lithogeochemical features, provenance, paleoclimate, paleogeodynamics, East European Platform, Belarus

УДК 551.351:551.73+551.351:551.77

## ПАЛЕОЗОЙСКОЕ И КАЙНОЗОЙСКОЕ РИФООБРАЗОВАНИЯ. ОПЫТ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА

© 2024 г. В. Г. Кузнецов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,  
Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт проблем нефти и газа РАН,  
ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: vgkuz@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 25.03.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Проведен сравнительный анализ палеозойского и кайнозойского рифообразования, главным образом, с точки зрения положения рифов в бассейнах континентальных и океанических блоков. Показано, что в кайнозое основное формирование рифов происходило непосредственно в океанах, в том числе на границах последних с континентами, и, в крайне ограниченных масштабах, в бассейнах континентального сегмента. В палеозое, наряду с океаническим, рифообразование было интенсивно развито в обширных бассейнах континентального блока. Это является одним из проявлений общей эволюции карбонатакопления, когда карбонатные отложения палеозоя формировались в подобных мелководных водоемах, покрывавших очень значительные поверхности континентов.

*Ключевые слова:* рифы, барьерные и краевые рифы, эпиконтинентальные бассейны, палеозой, кайнозой

DOI: 10.31857/S0024497X24050024 EDN: YPRMLW

Рифы — сложные геологические образования, созданные в результате жизнедеятельности организмов; каждый риф представляет собой холмовидный массив, мощность которого больше, нередко существенно больше мощности вмещающих его и синхронных ему отложений. Докембрийские массивные карбонатные тела, созданные микробиальными сообществами, как показала, в частности И.Т. Корольюк [1960], не имели сколько-нибудь значимого синоптического рельефа, и рифами в общем значении этого термина не являются [Кузнецов, 2008].

Естественно, что в течение более 500 млн лет рифообразование, как особый и своеобразный геологический феномен, эволюционировало по целому ряду показателей и, прежде всего, по систематическому составу и набору рифостроящих и обитающих на рифах организмов, палеогеографическому и палеотектоническому положению и другим характеристикам, что в той или иной мере отражено в ряде публикаций, в том числе автора настоящей работы [Заварзин, Рожнов,

2011; Кузнецов, 1983, 2000, 2003; Рифогенные ..., 2011 и др.]. В русле подобных исследований настоящая статья посвящена сравнению рифов палеозоя и кайнозоя с точки зрения их палеотектонического и палеогеографического положения и в значительной степени их морфолого-генетического типа.

При этом подобный анализ встречает ряд очень существенных сложностей, связанных с неполнотой наших знаний и представлений, в первую очередь, о палеозойских океанах и осадочных процессах в них.

В частности, в свете тематики настоящей работы по имеющимся построениям и реконструкциям судить о палеогеографическом и палеотектоническом положении рифов в структуре палеозойских океанов весьма, и даже крайне затруднительно. Практически на всех реконструкциях эти области показаны просто как океаны (Панталасса, Палеотетис, Япетус и т.д.) без указания их внутренней структуры. Что касается непосредственно положения в них рифов, то все они

в имеющихся реконструкциях, в той или иной степени, расположены вблизи континентальных блоков, сами палеоокеаны в этом отношении “стерильны” (см. например [Kiessling et al., 1999]).

Еще пример. В обстоятельных сводках по геологии рифов силура и девона П. Купера [Cooper, 2002] все рифы на картах расположены вблизи континентов, и лишь рифы Казахстана показаны блоком среди океана без какой-либо привязки их к тем или иным океаническим структурам.

Поэтому в настоящей статье наличие рифов океанического сектора отмечается, но без какой-либо точной привязки к тем или океаническим структурам и, тем более, палеокоординатам.

### РИФООБРАЗОВАНИЕ В ПАЛЕОЗОЕ

Рифообразование в палеозое происходило практически с его начала, то есть тогда, когда появилась скелетная фауна, и продолжалось вплоть до конца перми, когда последние рифы палеозоя формировались на фрагментах древней платформы Южного Китая.

Кембрийское рифообразование известно и, в той или иной степени, изучено в пределах Сибирской платформы, а также Алтае-Саянской области [Кузнецов, 1998]. Последние, что понятно, как области древнего океана, существенно переработаны с точки зрения их первоначального положения, фациальных соотношений и т.д. Что касается собственно платформенных образований, то, в общих чертах, они локализируются в двух зонах – Анабаро-Синской и Турухано-Олекминской. Первая из них – относительно широкая отмельная полоса – протягивается в диагональном направлении от Алданского щита на юго-востоке к Анабарскому на северо-западе. Это граничная область между относительно глубоководными отложениями Юдомско-Оленекской зоны, связанной с океаническими бассейнами того времени, с одной стороны, и Туруханско-Иркутско-Олекминской, занимающей большую часть Сибирской платформы. Основное рифообразование кембрия платформы происходило именно в этой структурной области. Сами рифы относительно небольшой мощности и, главное, морфологической выраженности, подразделяются на два типа. Во-первых, это асимметричные постройки, примыкающие к крайне мелководным отложениям Непско-Ботубинской и Байкитской антеклиз – Большетирская, Средне-Ботубинская и др., и, во-вторых, более или менее симметричные постройки, расположенные между этими отмельными зонами, типа Марковского рифа.

В любом случае это относительно крупные по площади и достаточно скромные по мощности, а, главное, по высоте – превышению над дном моря – сооружения.

Существенно менее подробно изучены рифы океанического сектора, и, в частности, в современном их положении в горно-складчатых областях Алтае-Саянской и Заилийском Алатау, краткие сведения о которых были изложены ранее [Кузнецов, 1998, 2000], а также в Северном Тянь-Шане, Сакмарской зоне Урала и др.

После первого в фанерозое массового вымирания на границе раннего–среднего кембрия, рифообразование, в той или иной степени, возобновилось в среднем ордовике и относительно широко представлено в позднем ордовике. При этом в пределах континентального блока постройки в целом достаточно скромных размеров известны на западе Восточно-Европейской платформы, на северо-востоке Северной Америки, в Ордовском бассейне Китая, в Австралии.

Существенно более широко и активно шло формирование рифов в океаническом секторе – в пределах современного Урала, Казахстана, Северного Тянь-Шаня, Алтае-Саянской области, где они вместе с силурийскими описаны Н.В. Сенниковым [Сенников, 2011; Сенников и др., 2023].

Значительно более активно развивалось рифообразование в силуре. Очень ярким и характерным примером силурийских построек являются рифы области Великих озер США – в Иллинойском и Мичиганском бассейнах, в Аппалачах. Стратиграфический интервал рифообразования венлок–лудлов, местами частично пржидолий. Сами рифы – это одиночные изолированные куполовидные, овальные, округлые, реже серповидные постройки.

Среди образований океанического сектора силурийские рифы известны в пределах Урала, Алтае-Саянской, Верхояно-Колымской областях и других районах.

Девонские рифы, начиная с нижнего девона, известны в ряде бывших океанических, а ныне в горноскладчатых областях. Мощное, часто продолжающее силурийское, девонское рифообразование отмечено в пределах современного Урала от Новой Земли через Печорский Урал до южного окончания самого Урала. Девонские рифы известны в Джунгаро-Балхашской складчатой области, в фундаменте Западно-Сибирской эпигерцинской платформы, Алтае-Саянской складчатой области, на Тянь-Шане.

Достаточно активно рифообразование происходило в краевых частях океанических бассейнов в пределах современной Европы – в Рейнском, Сакско-Тюрингском и других. Так, рифы среднего и верхнего девона известны в Кантабарийских горах в Испании, в Арденнах, Рено-Герцинской зоне, Сакско-Тюрингском бассейне. Во многих случаях они, как впоследствии и кайнозойские рифы, формировались на вершинах подводных стратовулканов [Fuchs, 1990; Krebs, 1974; Weller, 1991 и др.].

Интенсивное и достаточно разнообразное по типам построек рифообразование происходило в континентальном секторе, в частности, на всей восточной трети Восточно-Европейской платформы.

В пределах Печорской синеклизы выделяется по крайней мере три типа подобных образований. Дело в том, что сама эта область в девоне оказалась весьма дифференцирована по глубине покрывающих его морей. Западная часть синеклизы представляла собой достаточно обширный мелководный шельф, по восточному склону которого на границе с Уральским палеоокеаном формировались асимметричные рифовые системы. В самой синеклизе существовали обширные мелководные банки, обрамленные цепью асимметричных рифовых систем. Наконец, в разделяющих эти отмели впадинах, в той или иной глубоководных, формировались одиночные рифы, которые нередко описываются как изолированные карбонатные платформы.

Девонское рифообразование в Прикаспийской впадине описано в ряде публикаций [Кузнецов, 2007; Кузнецов, Журавлева, 2018 и др.], поэтому здесь приводятся только краткие сведения. По западному обрамлению глубоководной впадины развиты асимметричные рифы на бровке шельфов соответствующих временных интервалов, которые последовательно смещаются во впадину. Максимальное их развитие приходится на воровнежское время среднего франа.

Непосредственно в самой впадине, в ее западной части, то есть палеогеографически уже в океаническом секторе, вскрыты бурением одиночные рифы на Котовской, Памятно-Сасовской, Демьяновской, Овражно-Петровской и других площадях.

На северном ограничении Прикаспийской впадины в Рубежинском и Перелюбском заливах глубоководного котловинного Прикаспийского моря Уральского палеоокеана или, в более общей

форме, Палеоазиатского океана формировались одиночные куполовидные рифы верхнего франа.

В центральных и восточных частях впадины в связи с большими глубинами девонские отложения пока не вскрыты.

Между этими “краевыми” депрессиями – Печорской синеклизой и Прикаспийской впадиной – глубоководном краевом море Уральского палеоокеана существовали рифы двух типов, развивавшиеся в составе принципиально разных формаций. Вначале это была терригенно-карбонатная, автохтонная по Н.С. Шатскому, формация эйфель-живет-раннефранского возраста, где в песчано-глинистых породах с отдельными карбонатными горизонтами формировались относительно небольшие изолированные куполовидные рифы округлой, овальной или серповидной формы.

Уже в среднем фране-турне произошли существенные изменения в характере осадконакопления. Прежде всего, терригенно-карбонатное осадконакопление сменилось практически чисто карбонатным, которое продолжалось до турне включительно. При этом произошла значительная дифференциация рельефа дна морей, покрывающих эту область платформы, в которой сформировалась своеобразная по морфологии и относительно глубоководная Камско-Кинельская впадина (система прогибов), разделяющая области мелководного бассейна с карбонатонакоплением. По бортам этой системы депрессий располагались рифы асимметричного профильного сечения, а также, местами, куполовидные относительно симметричные постройки внутри самих этих прогибов.

Одним из районов массового развития девонских рифов является Западно-Канадский бассейн, в отдельных зонах которого формировались рифы живета-франа. В целом Западно-Канадский бассейн с востока (в современных координатах) ограничен Канадским щитом и относительно узкой полосой мелководных шельфовых отложений, а с запада – системой Скалистых гор, которые надвинуты на этот бассейн. Рифы этого бассейна достаточно подробно описаны, в том числе, в отечественной литературе [Кузнецов, Журавлева, 2018], поэтому можно ограничиться их очень краткой характеристикой. В целом, несмотря на отдельные хотя и серьезные, но, в общем, не принципиальные изменения в рифах разного возраста (в пределах среднего-верхнего девона) и положения в бассейне, это одиночные куполовидные, плосковершинные и атолловидные

сооружения, иногда образующие своего рода цепочки типа группы среднефранских рифов Рибби-Ледюк-Клайд, либо обрамляющих внутрибассейновые поднятия – отмели, каковыми являются рифы Уорслей и Нордманвилл на склонах поднятия Пис-Ривер, формация Слейв-Пойнт, слагающая риф Кларк-Лейк (рис. 1), замещающаяся на западе мелководными известняками Слейв-Пойнт и Уотт-Маунтин. И, наконец, имеются одиночные, как бы располагающиеся беспорядочно внутри относительно глубоководных отложений рифы суббассейна Рэйнбоу.

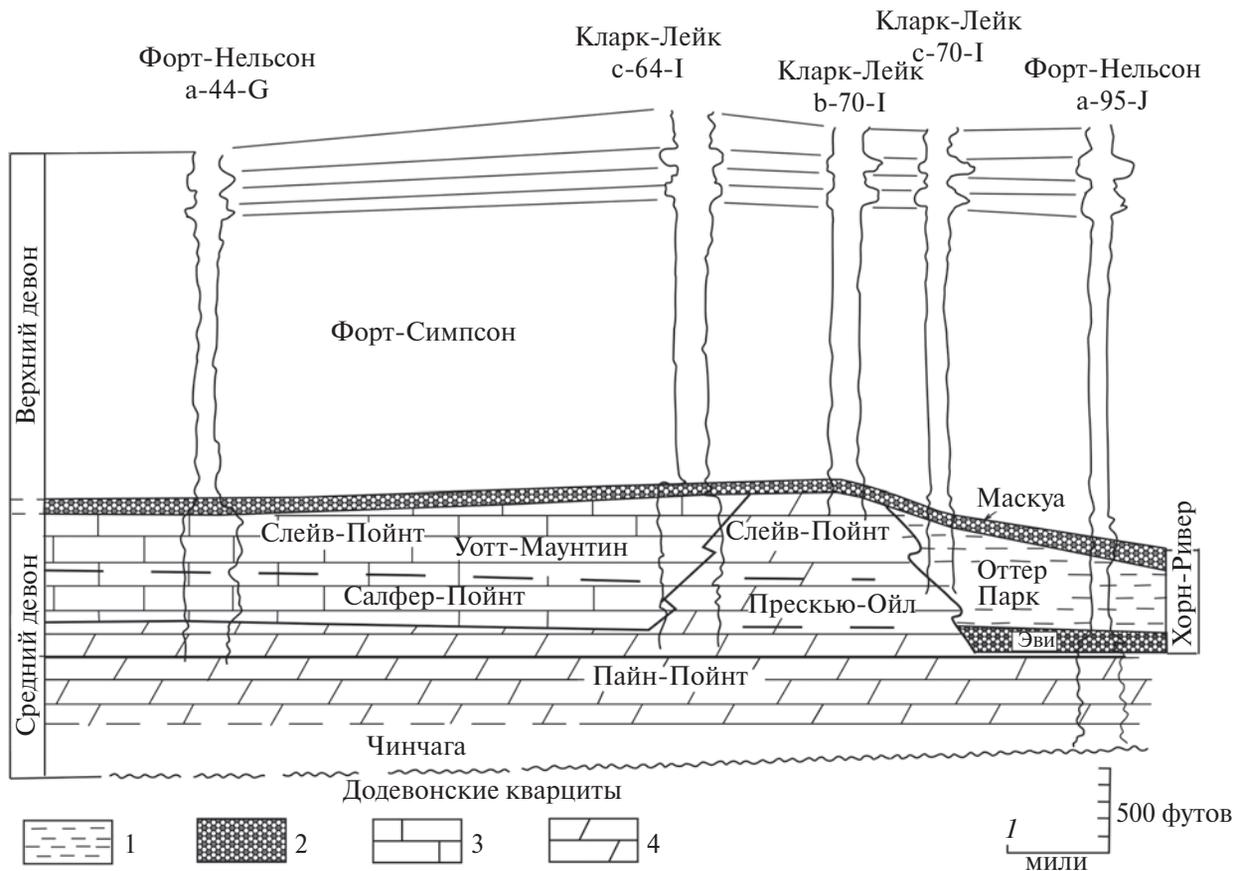
Принципиально важно для данной работы отметить верхнеживетско-франские рифы бассейна Кэннинг Западной Австралии, которые в виде асимметричных тел обрамляют мелководные шельфовые области [Playford, 1980; Playford et al., 1989].

Рифообразование карбона, а, точнее, визе-серпуховского этапа, достаточно ограниченное, рассмотрено в специальной статье [Кузнецов,

Антошкина, 2005], поэтому здесь о нем приводятся лишь очень краткие сведения.

На континентальном блоке рифы этого возрастного интервала известны на Восточно-Европейской платформе в обрамлении Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса, в Восточной Канаде. Европейские рифы этого возраста формировались на границах мелководных зон Евразийского континента, в том числе с карбонатной седиментацией, а также в виде атоллов в прилегающих глубоководных областях.

Основное рифообразование этого временного интервала, по-видимому, происходило в океанических бассейнах, что в определенной степени является исключением из общей тенденции. Многочисленные и достаточно разнообразные сооружения известны на Урале, в Прикаспийском краевом котловинном море Уральского палеоокеана, Восточном Казахстане, Забайкалье, Памиро-Алае, Сихотэ-Алине. Рифовые образования этого возраста известны в пределах бассейнов



**Рис. 1.** Профильный разрез среднедевонских отложений краевого рифа Кларк-Лейк через лагунную зону, барьерный риф и сланцевый бассейн. Девон Западной Канады [Gray, Kassube, 1963].  
1 – темно-серые сланцы; 2 – битуминозные сланцы; 3 – известняки; 4 – доломиты.

современной Западной Европы – Ирландии, Великобритании, Бельгии, Франции и других районах.

Пермское рифообразование развивалось на трех стратиграфических временных уровнях – в ранней перми на Восточно-Европейской платформе и ее обрамлении (рис. 2), в средней перми – на Северо-Американской платформе, в частности, в Пермском бассейне, а также в Европе (цехштейновый бассейн), а в поздней – в Южном Китае. Для целей настоящей работы важны рифы первого из упомянутых регионов, которые и рассмотрены ниже. Объекты второго и третьего этапов охарактеризованы в более ранних публикациях [Кузнецов и др., 1984, 2019].

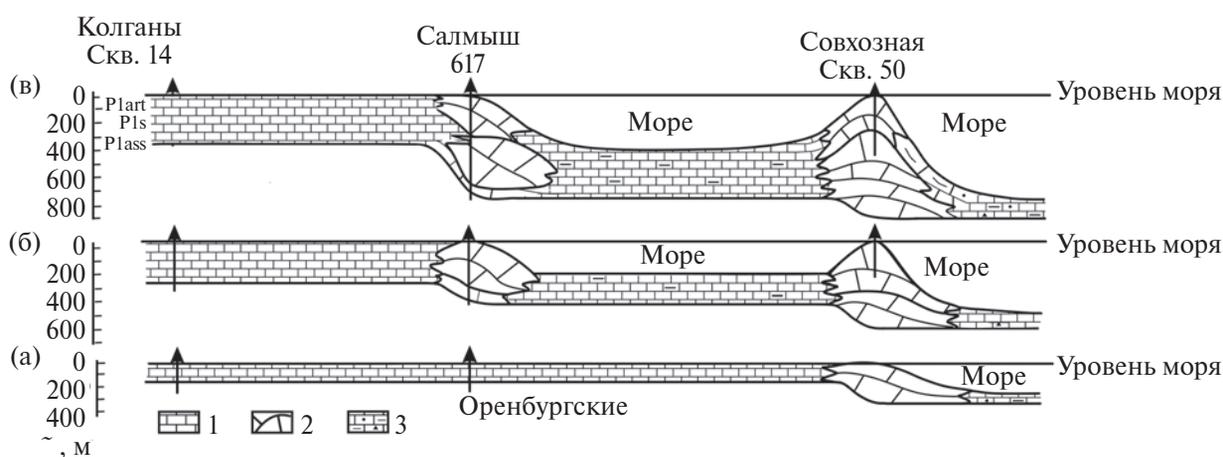
Первые рифы ранней перми начали формироваться в бассейне Предуральского прогиба на бровке восточного ограничения Восточно-Европейской платформы в виде асимметричных, тесно связанных с платформой построек. Развитие Предуральского краевого прогиба, точнее, миграции его на запад с формированием нового уступа, привело, во-первых, к смещению сюда сакмаро-артинского рифообразования, где формировались асимметричные рифы и, во-вторых, своеобразному надстраиванию предшествующих ассельских построек и росту новых, уже изолированных куполовидных рифов, каковыми являются, например, известные шиханы района г. Стерлитамака, а также погребенные Ишимбаевский, Совхозный и другие массивы (рис. 3).

Глубоководная полоса Предуральского краевого прогиба открывалась на юге в глубоководное Прикаспийское море, в связи с чем полоса рифообразования бровки платформы поворачивает на запад, и здесь, в бортовой зоне также формировались асимметричные рифы Западно-Тепловский (рис. 4), Токаревский, Цыгановско-Ульяновский, Гремяченский, Федоровский и другие.

Важно отметить, что вся восточная часть Восточно-Европейской платформы от Предуральского прогиба на востоке до примерно долготы р. Волги, и от бортового уступа Прикаспийской впадины с ее рифовым обрамлением через Волго-Уральскую область и Печорскую синеклизу далее на север, в современную акваторию северных морей была в ранней перми областью мелководного карбонатонакопления.

Рифообразование средней перми локализовано в двух бассейнах на севере палеозойского суперконтинента Пангея – Цехштейновом в Европе и Пермском в пределах современных США.

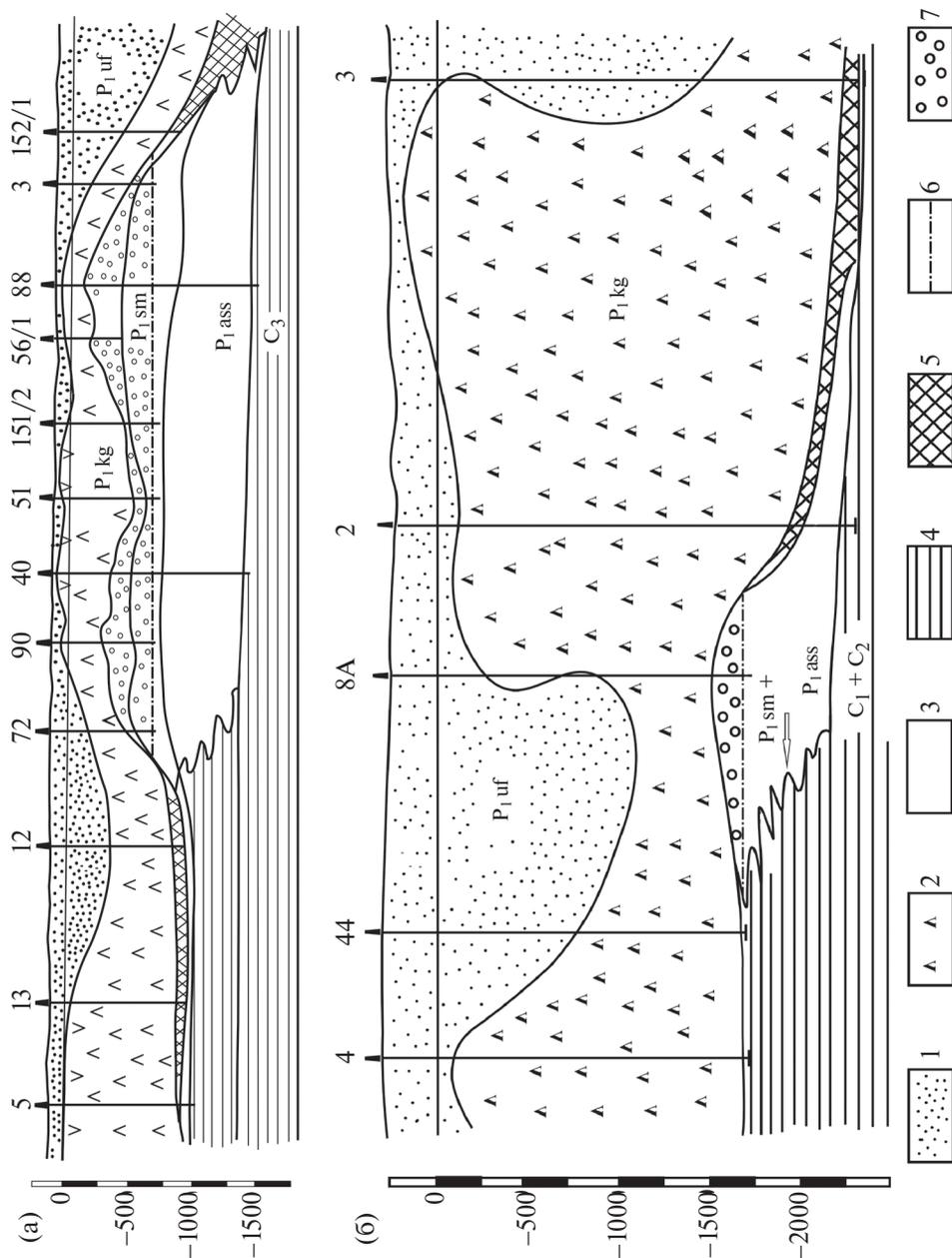
В современных координатах Цехштейновый бассейн простирался от восточного побережья Балтийского моря через Польшу и Германию до восточной Англии. Рифы этого бассейна описаны в специальной статье [Кузнецов и др., 1984, Kerkmann, 1969] и здесь не рассматриваются. С точки зрения истории изучения рифов интересно, что это были первые или одни из первых объектов, описанных как древние ископаемые рифы [Кузнецов, 1981].



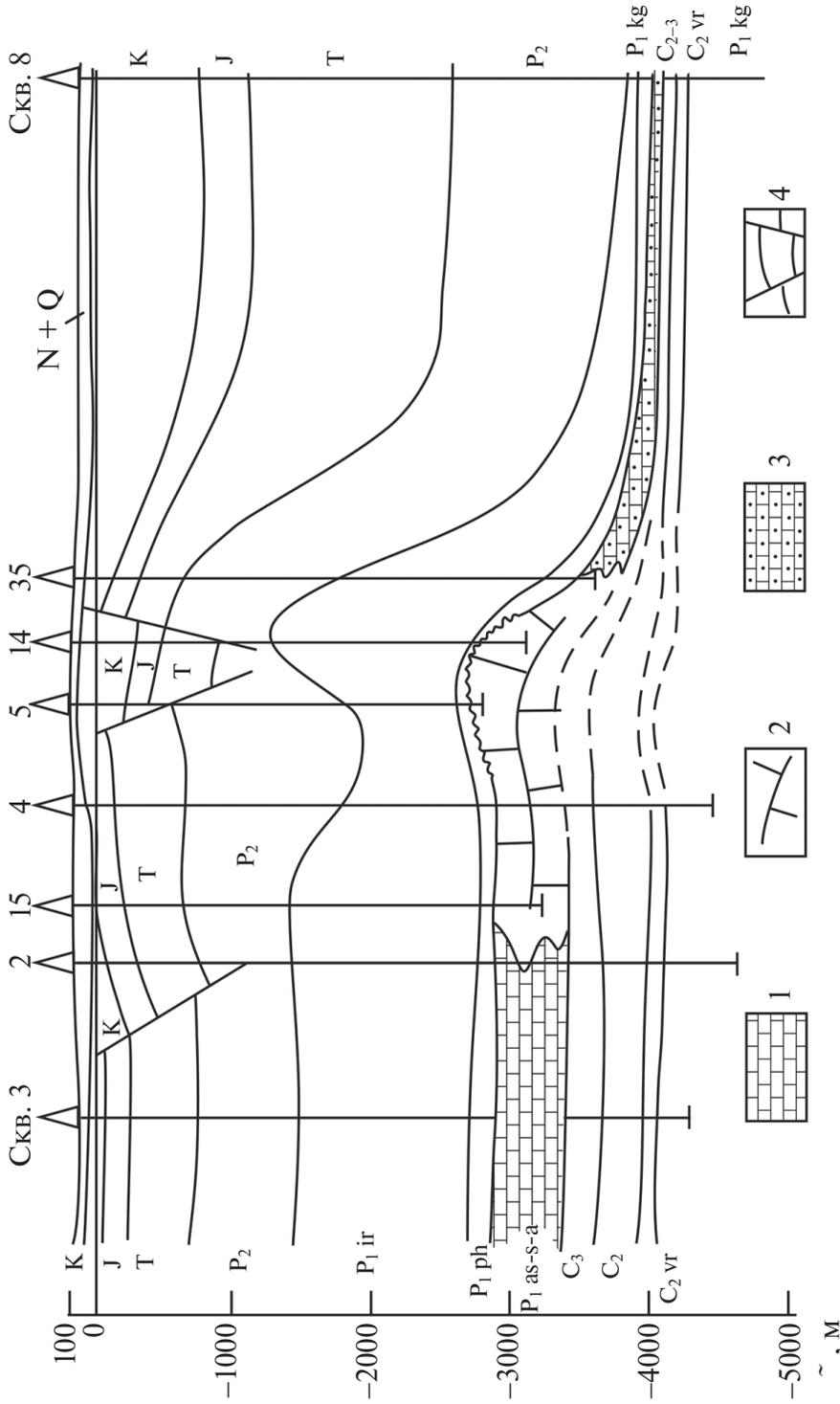
**Рис. 2.** Схематические литолого-фациальные и палеогеоморфологические профили подсолевых нижнепермских отложений юго-востока Оренбургской области.

а – к концу ассельского века; б – к концу сакмарского века; в – к концу артинского века.

1 – мелководные карбонатные отложения; 2 – рифовые образования; 3 – депрессионные относительно глубоководные глинисто-кремнисто-карбонатные отложения.



**Рис. 3.** Основные типы рифов Предуральского краевого прогиба (Габдрахманов, 1966] с изменениями).  
 а – Ишимбайский массив – пример куполовидного сакмаро-артинского рифа, б – Кунакбаевский массив – пример рифа асимметричной рифовой системы.  
 1 – пески, алевролиты, глины; 2 – гипсы, ангидриты, соли, мергели; 3 – отложения рифовых фаций (известняки органогенные, органогенно-обломочные, массивные); 4 – мелководно-морские отложения; 5 – отложения депрессионных фаций (известняки и мергели слоистые); 6 – водонепряной контакт (ВНК); 7 – возможное наиболее низкое положение ВНК.



**Рис. 4.** Геологический профиль Западно-Тепловского рифа северной бортовой зоны Прикаспийской впадины ([Альжанов и др., 1975] с изменением).  
 1 – зарифовые мелководно-морские известняки и доломиты; 2 – рифовый комплекс; 3 – предрифовые относительно глубоководные карбонатно-глинистые отложения; 4 – зона грабенов.

Для целей настоящей работы интерес представляют рифовые образования Пермского бассейна США.

Впервые в сложных соотношениях стратиграфических подразделений – “формаций” – разобрался Ф. Кинг [King, 1942], схема которого приведена на рис. 5. Более поздние работы [Mazzullo, 1995; Newell et al., 1953 и др.] в чем-то детализировали и уточнили соответствующие соотношения отдельных формаций в разных частях бассейна, где отдельные толщи – формации – имеют разные названия, но принципиальная картина аналогична той, что дана Ф. Кингом еще в сороковых годах прошлого столетия.

Рифы отдельных стратиграфических подразделений обрамляют северный борт суббассейна Дэлавер, затем огибают с востока, юга и запада мелководную отмель Центральной платформы, разделяющей Пермский бассейн на два суббассейна – Дэлаверский на западе и Мидленд на востоке – и характеризуются отчетливо асимметричным строением с незначительным возвышением над мелководными “зарифовыми” областями этого бассейна и существенно большим – над глубоководными зонами собственно бассейнов – указанных выше Дэлавер и Мидленд.

Рифы поздней перми развиты весьма ограниченно и наиболее изучены в Южном Китае. Поскольку эти объекты в той или иной степени описаны в специальной статье [Кузнецов и др., 2019], здесь можно ограничиться краткой справкой.

В отечественной литературе тектоническая область их развития называется Южно-Китайской платформой, а в Китае – блоком Янцзы. Не касаясь всех типов построек, а это и биостромные, и биогермные массивы, отметим лишь собственно рифы в узком и строгом значении этого понятия. Эти сооружения сформированы на границах шельфов с карбонатной седиментацией и относительно глубоководного бассейна, с достаточно отчетливым смещением более молодых рифов в сторону бассейна. Ядра подобных сооружений мощностью до 150–160 м в значительной степени сложены каркасными известняками; главными рифостроителями являлись известковые губки, инозои, табулозои, мшанки, тубифиты, водоросли. В целом, биота этих рифов, как рифостроящая, так и обитающая на них, существенно более разнообразна по сравнению с биотой мелководного зарифового бассейна и, тем более, с биотой предрифового глубоководного (рис. 6).

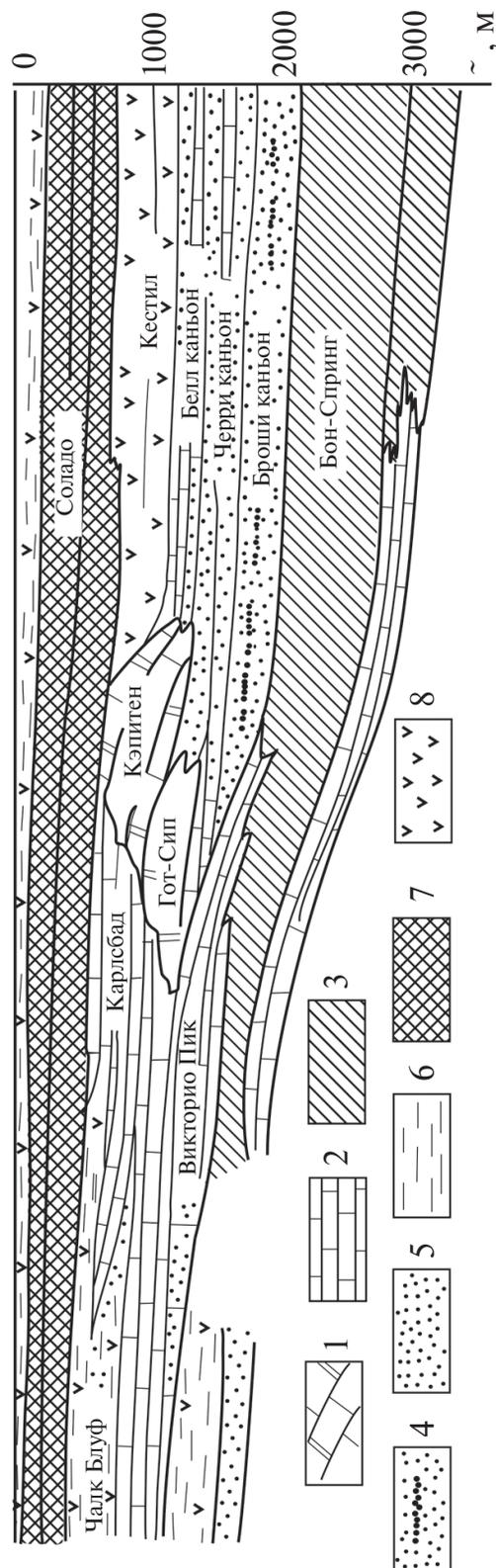


Рис. 5. Литолого-стратиграфический разрез пермских отложений Пермского бассейна США [King, 1942].  
 1 – массивные рифовые известняки; 2 – слоистые известняки; 3 – черные тонкослойистые известняки и сланцы; 4 – песчаники средне- и крупнозернистые; 5 – песчаники тонкозернистые; 6 – красновцветы; 7 – соли с ангидридовыми пластинами; 8 – ангидриты с прослоями известняков, солей и красновцветов.

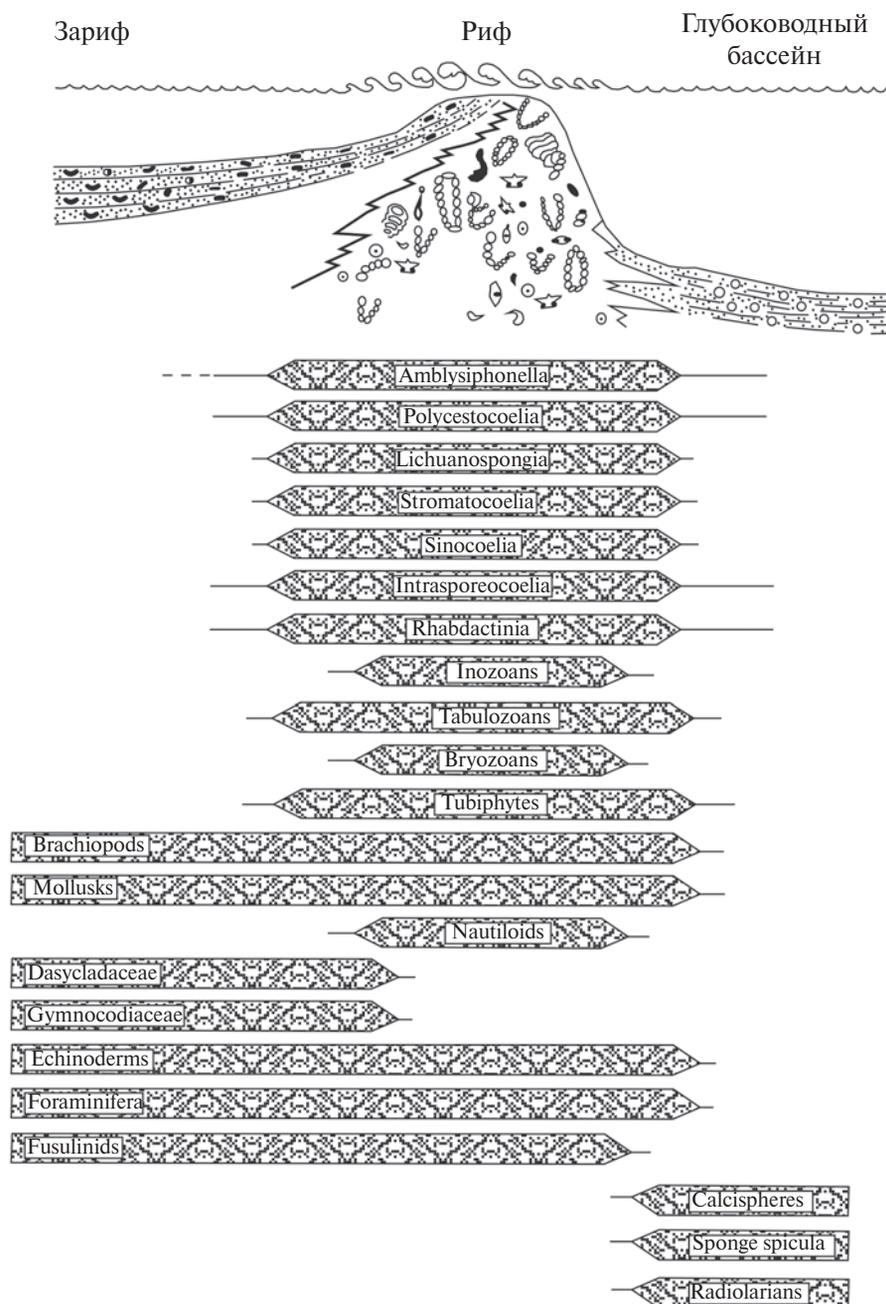


Рис. 6. Распределение биоты в верхнепермских рифовых комплексах западной части провинции Хубей [Fan et al., 1982].

### КАЙНОЗОЙСКОЕ РИФООБРАЗОВАНИЕ

Кайнозойское рифообразование в какой-то степени менее разнообразно по сравнению с палеозойским. Еще со времен “великих географических открытий”, в том числе путешествий Дж. Кука, когда, в частности, был открыт Большой Барьерный риф Австралии, выделялось несколько видов подобных образований, главными из которых были береговые, барьерные, атоллы, подробно описанные Ч. Дарвином, который на их

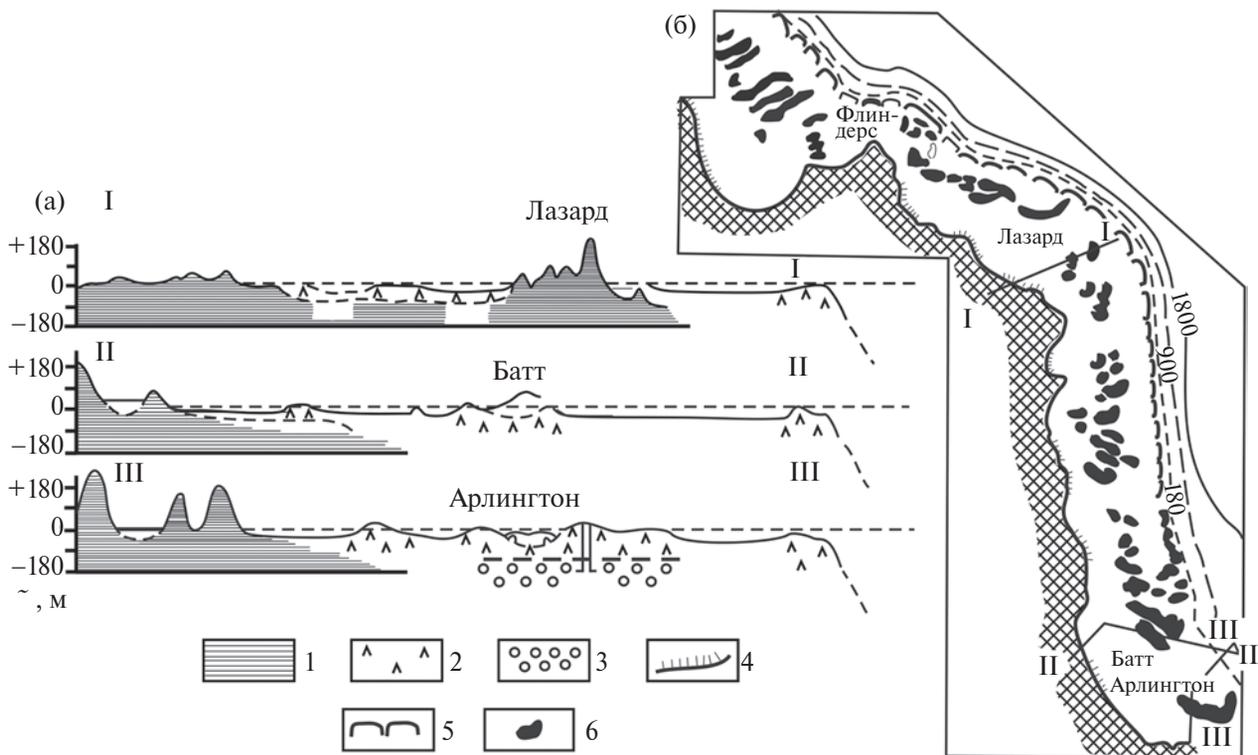
примере показал переход одних видов в другие, сформулировал и обосновал механизмы и условия образования рифов. Он отмечал и другие формы, не имеющие, однако, принципиального значения в общей картине формирования рифов. Береговые рифы – небольшие коралловые поселения и соответственно постройки, практически примыкающие к берегу. Они известны и описаны в “классическом” районе рифообразования по восточному берегу Австралии, и по берегам

Красного моря. Значительно более широко развиты расположенные на том или ином расстоянии от берега барьерные рифы, классическим примером которых служит неоднократно упоминаемый Большой Барьерный риф Австралии (рис. 7) – это серия рифов, обрамляющих берега Флориды и Центральной Америки, в частности Белиза, рифы южной части Тихого океана вокруг крупных островов, например, Новой Гвинеи.

Для подтверждения и доказательства своих представлений о происхождении рифов, основанных на однозначных показателях – обитании кораллов только в определенном интервале глубин, а также косвенных – высоте современных образований над дном моря и крутизне его склонов, Ч. Дарвин считал необходимым получить и изучить разрез рифового тела. В письме Л. Агассицу 5 мая 1881 г. он писал: “...Мне хотелось бы, чтобы какому-нибудь архимиллионеру пришло в голову произвести бурение на некоторых атоллах Тихого и Индийского океанов и привезти оттуда колонки для срезов с глубины 500–600 футов...” (цит. по [Шатский, 1965, с. 174]).

Уже после кончины Ч. Дарвина на атолле Фунафути, выбранном адмиралом В. Уортоном, кстати, не разделявшим представлений Ч. Дарвина об образовании рифов, была пробурена скважина глубиной 1114 футов (371 м), которая вскрыла известняки, сложенные теми же мелководными кораллами, которые образуют и современные рифы, в том числе, и данный риф Фунафути.

Следующий этап изучения океанических рифов бурением был связан отнюдь не с мирными научными исследованиями. В начале 1950-х годов перед испытанием ядерного оружия по заданию Комиссии по атомной энергии было проведено бурение уже глубоких скважин на атоллах Эниветок и Мидуэй [Ladd et al., 1953; Ladd et al., 1970]. Две скважины на атолле Эниветок вскрыли базальтовое основание на глубине 1266 и 1385 м. Атолл начал формироваться с эоцена, причем, периодически выходил выше уровня моря, осушался, и здесь развивалась субаэральная флора, зафиксированная соответствующими комплексами пыльцы, а также остатками наземной



**Рис. 7.** Большой Барьерный риф Австралии. Северо-западная часть [Faidbridge, 1950].  
 а – геологический профиль; б – схема расположения рифов.  
 1 – породы основания – палеоцен; 2 – коралловые и фораминиферовые известняки; 3 – глауконитово-кварцевые пески; 4 – береговые рифы; 5 – барьерные рифы; 6 – внутренние рифы (низкие острова).

растительности. Аналогичные данные были получены на атолле Мидуэй.

Возвращаясь непосредственно к рифам и их типам, следует отметить, что в обстоятельной сводке по кайнозойским, а точнее, третичным рифам [Perrin, 2002] отчетливо показано, что в палеоцене рифообразование было локализовано практически только в Средиземноморской области.

В качестве примера кайнозойских рифов континентального блока можно указать постройки Керченского и Таманского полуостровов. Их рифовая природа была впервые отмечена Г. Абигом в 1864–1866 гг. явно под впечатлением и влиянием опубликованного незадолго до этого в 1842 г. труда Ч. Дарвина. Позднее, в 1909–1919 гг., они специально и подробно были изучены и описаны Н.И. Андрусовым, а в русском переводе появились в 1961 г. [Андрусов, 1961]. Результаты детальных исследований этих объектов на современном уровне опубликованы А.И. Антошкиной [Антошкина и др., 2020, 2022]. Данные постройки – это серия изолированных карбонатных тел разного размера и положения среди глинистых отложений конца миоцена. Другой пример – сарматские карбонатные постройки Молдавии и Подолии, но значение их в общем балансе кайнозойского рифообразования ничтожно, и поэтому здесь не рассматривается.

Что касается океанических пространств, то по данным Кр. Перрин [Perrin, 2002], со второй половины эоцена появились рифы в районе Индийского океана, в том числе в приграничной с Тихим океаном зоне, и более активно рифы стали формироваться в миоцене, когда существенно активизировалось рифообразование в западной Атлантике, в частности в районе Карибского моря и Мексиканского залива, а также в граничных зонах Индийского и Тихого океанов между Австралией и юго-восточной окраиной Евро-Азиатского континента.

Говоря о рифах и их типах океанического сегмента, важно отметить наличие рифов в окружении достаточно обширных карбонатных отмелей и субаэральных образований, какими являются, например, группы внутриокеанических отмелей – “банки”. Таковы рифы Багамских островов, Сейшел, Мальдивов и др. Судя по материалам бурения, на самом изученном рифе Андрос Багамской группы скважина глубиной 4862 м вскрыла отложения нижнего мела, и разрез представлен рифовыми известняками и вторичными доломитами [Goodell, Garman, 1963].

Интересные материалы по распространению живых кораллов, а, следовательно, и наличию современных коралловых рифов приведены в статье П. Мьюир с соавторами [Muir et al., 2015]. Как и следовало ожидать, это в целом приэкваториальная область, но есть некоторые интересные особенности (рис. 8). Во-первых, живые кораллы обитают и, как только что отмечено, формируют рифы в собственно экваториальной области на больших глубинах, чем на удалении от экватора. Во-вторых, существует отчетливый сдвиг рифообразования от экватора в южное полушарие, где оно весьма активно в пределах до 25° ю.ш., в то время как в северной полусфере оно резко снижается после 15° с.ш. В значительной степени, последнее отражается в распределении видов, обитающих на разных глубинах. Распределение мелководных видов практически не зависит от широты, а вот распространение глубоководных отчетливо сдвинуто в южное полушарие, в то время как в северном последние практически исчезают выше 12°–15°.

Завершая краткий обзор кайнозойского рифообразования в океанах, интересно отметить некоторые различия в типах сооружений в разных океанах.

В Тихом океане широко представлены барьерные рифы, а также одиночные, в том числе атоллы, практически по всей его площади в пределах соответствующего благоприятного для рифообразования климата. Спецификой рифообразования Индийского океана является наличие обширных обрамленных рифами отмелей – упоминавшиеся выше Сейшелы и Мальдивы – при более скромном формировании других типов. Атлантический океан в этом плане практически не содержит рифов. Рифы Флориды, Белиза и вообще Центральной Америки – это образования континентального сегмента окраин океана, и, по сути дела, упоминавшийся выше Багамский блок – это самая западная краевая часть океана, непосредственно примыкающая к центральному сегменту Американского континента, в то время как большая часть океана, включая и центральные области, рифов не содержала.

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАЛЕОЗОЙСКОГО И КАЙНОЗОЙСКОГО РИФООБРАЗОВАНИЯ

Обобщая изложенные выше материалы по рифам палеозоя и кайнозоя, в том числе по их размещению на поверхности планеты, следует

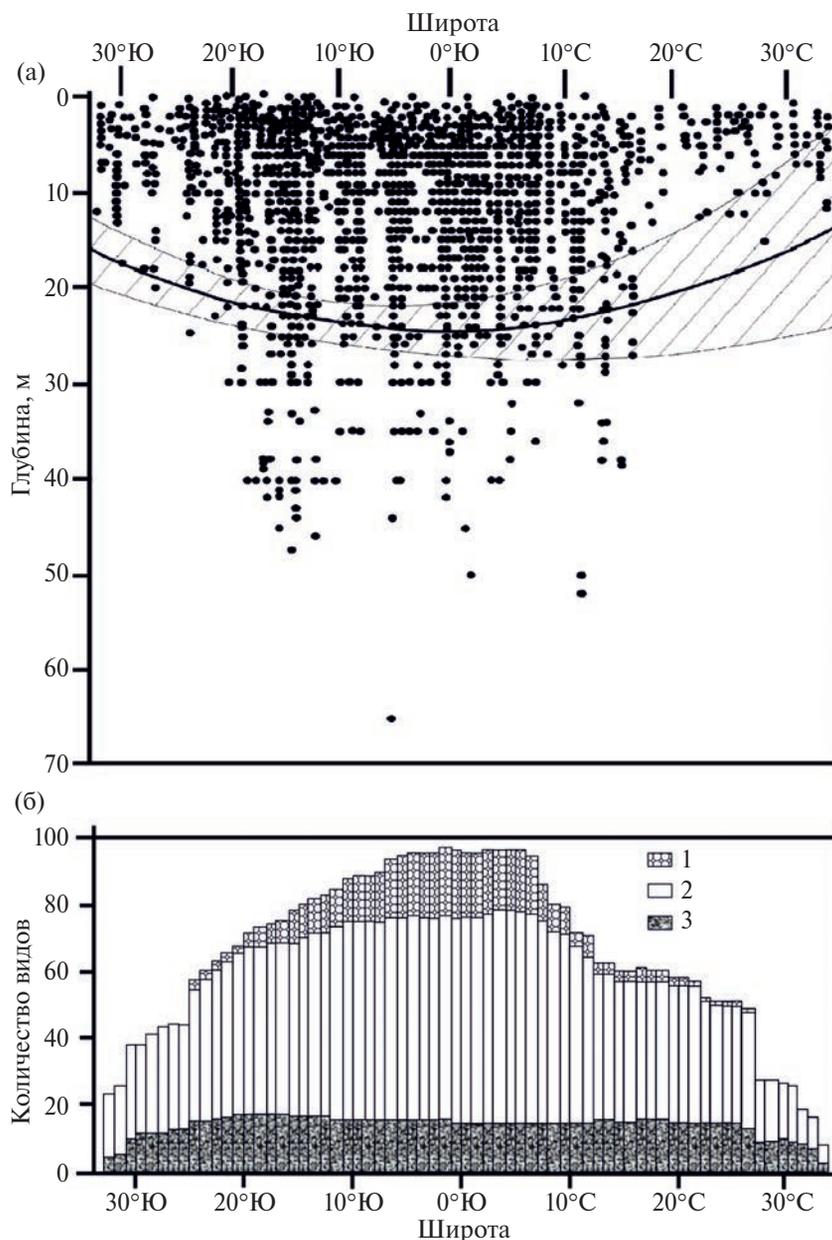


Рис. 8. Широтное распространение рифов в современных океанах [Muir et al., 2015].

а – общее распределение рифов; б – широтное распределение видов на разных глубинах: 1 – больших, 2 – средних, 3 – малых; наиболее распространены виды на малых глубинах.

сформулировать принципиальные различия рифообразования в пределах континентальных и океанических блоков в эти периоды развития планеты. Но предварительно полезно отметить существенные различия в составе рифообразующих организмов и в рифообразовании в целом.

Как правило, набор биоты, как рифостроящей, так и обитающей на рифах, в обоих случаях достаточно разнообразен, но если говорить об основных, собственно рифообразующих группах,

то в палеозое в разное время это были археоциаты, строматопороидеи, разнообразные кораллы (табуляты, ругозы), сфинктозои, мшанки, водоросли, тубифитесы, в то время как в кайнозое абсолютно преобладали склератиниевые кораллы и зеленые водоросли. Сказанное не исключает развития в кайнозое и других рифостроящих организмов, например, мшанок в упомянутых выше неогеновых постройках Таманского и Керченского полуостровов, но, следует повторить, речь идет именно об абсолютном преобладании и ведущем значении тех или иных таксонов. Правда,

при этом следует учесть существенно разную длительность палеозойского (535–351 млн лет, т.е. 184 млн лет) и кайнозойского (менее 60 млн лет) рифообразования.

Более важно другое.

Суммируя материалы по распределению рифов палеозоя и кайнозоя по двум основным тектоническим структурам нашей планеты, можно констатировать, что рифообразование в океаническом секторе происходило в обеих эрах, но строгое тектоническое, да и палеогеографическое положение палеозойских сооружений в океанах далеко не столь определено по сравнению с таковым в кайнозое и, как отмечалось выше, здесь не рассматривается.

Что касается рифообразования континентального блока, то в палеозое оно было развито неизмеримо более активно, широко и разнообразно, чем в кайнозое. В схематическом виде характер рифов и их положение в структурах континентального и океанического блоков показаны на рис. 9.

Прежде всего, в континентальном блоке можно выделить две группы рифов. Первая группа – это сооружения на краях платформ, граничащих с океанами с образованием краевых морей

(примером является море Прикаспийской впадины), или, на завершающих этапах закрытия океанов, с образованием краевых прогибов. Здесь формировались рифы двух морфологических типов.

Первый тип – это рифы, непосредственно прилегающие к мелководным зарифовым отложениям. Это объекты отчетливо асимметричного строения с небольшим, в течение своего формирования, превышением над дном зарифового бассейна, и значительным превышением над дном собственно глубоководного бассейна, что соответственно приводило к очень существенным различиям литолого-фациального облика отложений в зарифовой и предрифовой (бассейновой) частях водоемов. Таковы, например, отмеченные выше девонские рифы обрамления Прикаспийского краевого моря Палеоазиатского океана, Кунакбаевский риф нижней перми на границе Восточно-Европейской платформы и Предуральского краевого прогиба, среднепермские рифы Гот-Сип и Кэпитен Пермского бассейна США (см. рис. 5) и др.

Второй морфологический тип рифов края платформ – относительно симметричные куполовидные постройки непосредственно в пределах краевых прогибов и прилегающих

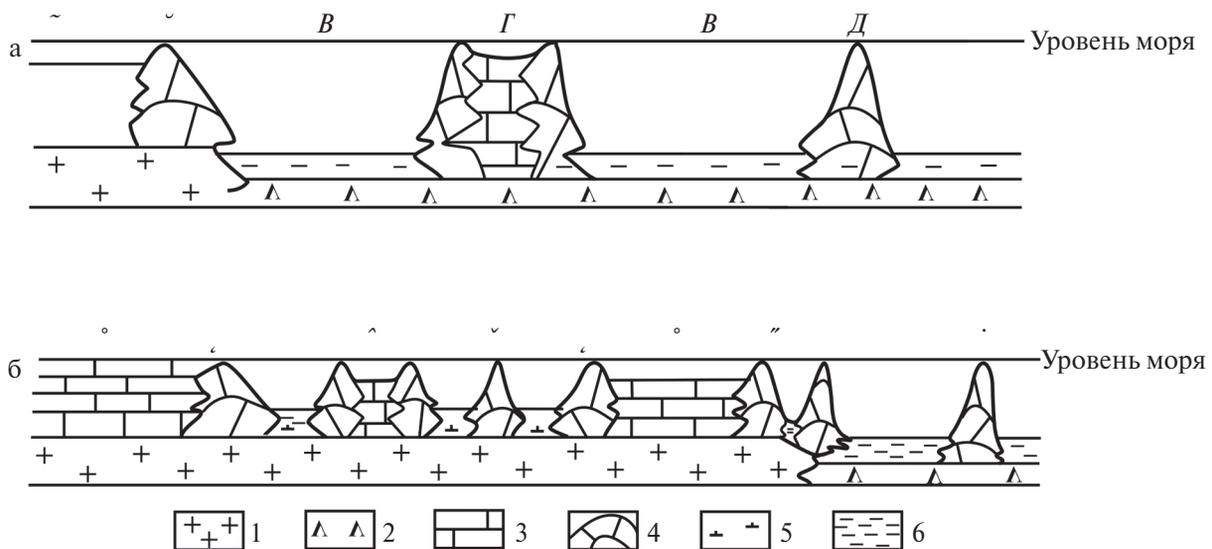


Рис. 9. Схема палеогеографического положения рифов кайнозоя (а) и палеозоя (б).

1 – фундамент платформ; 2 – фундамент океанов; 3 – мелководные карбонатные отложения; 4 – рифы; 5 – относительно глубоководные отложения платформ; 6 – глубоководные отложения океанов.

*A* – континентальная окраина с береговыми рифами; *B* – барьерные океанические рифы; *B* – глубоководная зона океанов; *Г* – изолированные отмели с рифовым обрамлением; *Д* – одиночные внутриокеанические рифы, в том числе, атоллы; *E* – мелководные карбонатные отложения шельфов и платформенных морей; *Ж* – краевые рифовые системы; *З* – отмели среди внутриплатформенных относительно глубоководных впадин с рифовым обрамлением; *И* – одиночные рифы внутриплатформенных впадин; *K* – краевые рифы на границах платформ; *Л* – внутриокеанические рифы.

к континентальным блокам участках глубоко-водных бассейнов. К этому типу относятся упоминавшиеся выше шиханы района г. Стерлитамак и погребенный риф Совхозной площади в Предуральском краевом прогибе. По-видимому, близок этому типу мощный риф Карачаганак Прикаспийского краевого моря, который в девоне формировался на карбонатном основании края платформы, в течение визейско-серпуховского времени – как атоллвидное сооружение, а в ранней перми, скорее, как изолированный куполовидный риф.

Существенно больше отличий в характере рифообразования, происходившего в собственно платформенных – внеокеанических – бассейнах.

Важной и очень характерной чертой палеозойского осадочного процесса на древних платформах в целом, было мощное накопление карбонатных пород, которое охватывало практически всю, или по крайней мере большую часть платформ. Таковы, например, карбонатные толщи силура, покрывающие Северно-Американскую платформу от арктических островов Канады до северной Мексики; верхнедевонские карбонатные отложения Восточно-Европейской платформы и другие. Важно при этом, что на фоне столь широкого пространственного распространения мелководных обстановок с бентогенным карбонатонакоплением, существовали внутриплатформенные в той или иной степени глубоководные участки – впадины, с накоплением не чисто карбонатных, а карбонатно-глинистых, нередко битуминозно-кремнисто-глинисто-карбонатных отложений, и с этими впадинами, в свою очередь, было связано образование рифов разного типа.

Если следовать стратиграфическому принципу, то, прежде всего, следует указать описанные выше нижнекембрийские образования Сибирской платформы, где на обрамлении этих мелководных зон формировались достаточно крупные по площади, но относительно слабо возвышающиеся над дном асимметричные рифы – Средне-Ботуобинский, Верхнечонский, Большетирский и др.

Существенно более дифференцированы по глубине более молодые бассейны и, соответственно, рифы здесь проявлены морфологически более четко. Таковы, например, силурийские рифы бассейнов Иллинойс и Мичиган США.

На Восточно-Европейской платформе на общем фоне мелководного карбонатонакопления подобным образом обособляется франко-турнейская Камско-Кинельская система прогибов, обрамленных рифами асимметричного

строения, с присутствием и отдельных относительно симметричных рифов в ее пределах. Подобная же дифференциация глубин отмечается в девоне в пределах Печорской синеклизы. Здесь также имеются рифы как по бортам отдельных морфологически выраженных прогибов, так и в виде изолированных построек внутри этих прогибов.

Подобные структуры с рифами широко развиты в девоне Западной Канады, где формировались изолированные или образующие цепочки рифы живетского и франского возраста.

В палеозое зарифовые, преимущественно карбонатные отложения, иногда включающие сульфатные, глинисто-карбонатные и другие породы – распространены на громадных площадях, и особенно часто накапливались на краях платформ. Таковы, например, карбонатные “зарифовые” отложения нижнепермских рифовых построек Приуралья, простирающиеся практически от Урала до современной Волги и от рифов северного бортового уступа Прикаспийского котловинного моря до Печорской синеклизы и далее под арктические моря. Подобные рифы края шельфов с карбонатонакоплением были названы в свое время “краевыми” в случае обширного зарифового водоема с преобладанием карбонатной седиментации, при отсутствии относительно узкой зарифовой лагуны. В определенной степени, рифы этого типа – элемент общей эволюции карбонатонакопления в истории Земли, когда последнее, как было отмечено выше, в палеозое происходило в громадных по площади и в целом мелководных бассейнах, покрывающих большую, или, по крайней мере значительную часть и платформ. При этом следует подчеркнуть, что сами рифы и в том, и в другом случае имеют асимметричное профильное сечение – крутой значительный склон в глубоководный бассейн и незначительное превышение над зарифовым водоемом. Различие, как отмечено выше, – в типах и характеристиках водоемов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рифообразование широко представлено как в кайнозойской, так и в палеозойской истории Земли и развивалось в бассейнах как континентального, так и океанического секторов. При этом в палеозое рифообразование в бассейнах континентального блока было развито более широко и массово, чем это имеет место в кайнозое, когда последнее абсолютно преобладало именно в океанах.

2. Разнообразие рифостроящей и рифолюбивой биоты в палеозойских сооружениях существенно шире, чем в рифах кайнозоя, что, возможно, является следствием более длительного интервала палеозоя по сравнению с кайнозоем.

3. В отличие от кайнозойских барьерных рифов, обычно отделенных от суши сравнительно узкой лагуной, в палеозое преобладали краевые рифы, формировавшиеся на границах обширных наплатформенных морей с карбонатной седиментацией — с глубоководными бассейнами океанического блока, а также в пределах внутриплатформенных более глубоководных участках шельфовых морей. Это является одним из следствий общей эволюции карбонатонакопления в геологической истории Земли.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках задания ГММЕ-2022-0004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Альжанов А.Л., Даумов С.Г., Ильин А.Ф. и др.* Поиски и разведка залежей нефти и газа в ловушках неантиклинального и комбинированных типов в пределах Северного борта Прикаспийской впадины // Геология нефти и газа. 1975. № 6. С. 10–16.
- Андрусов Н.И.* Ископаемые мшанковые рифы Керченского и Таманского полуостровов // Избранные труды. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 395–542.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С.* Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип. Крым // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 2. С. 1–5.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С.* Нижнеэоценовые мшанковые биогермы мыса Казантип, Крым: новая концепция палеоэкологической обстановки их формирования // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 6. С. 597–624.
- Габдрахманов Р.М.* Рифовые массивы Башкирского Приуралья и перспективы нефтегазоносности платформ // Тр. УфНИИ. 1966. Вып. XV. С. 251–259.
- Древние карбонатные толщи Восточной Сибири и их нефтегазоносность. М.: Научный мир, 2000. 104 с.
- Заварзин Г.А., Рожнов С.В.* Рифы в эволюции геологических систем. Постановка проблемы // Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы / Ред. С.В. Рожнов. М.: ПИН РАН, 2011. С. 4–25.
- Королюк И.К.* Строматолиты нижнего кембрия и протерозоя Иркутского амфитеатра // Геолого-геохимические исследования нефтегазоносных отложений СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 112–164. (Тр. ИГиРГИ. Т. 1.)
- Кузнецов В.Г.* К истории открытия и изучения цехштейновых рифов Тюрингии (ГДР) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 7. С. 145–147.
- Кузнецов В.Г.* Некоторые черты эволюции рифообразования в истории Земли // Эволюция осадочного процесса в океанах и на континентах / Ред. П.П. Тимофеев. М.: Наука, 1983. С. 162–173.
- Кузнецов В.Г.* Кембрийское рифообразование в пределах России // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 6. С. 82–91.
- Кузнецов В.Г.* Палеозойское рифообразование на территории России и сопредельных стран. М.: ГЕОС, 2000. 228 с.
- Кузнецов В.Г.* Эволюция карбонатонакопления в истории Земли. М.: ГЕОС, 2003. 262 с.
- Кузнецов В.Г.* Палеозойские рифы Прикаспийской впадины и их нефтегазоносность. Статья 1. Геологическое развитие Прикаспийской впадины и распространение рифов // Геология и разведка. 2007. № 2. С. 6–14.
- Кузнецов В.Г.* Существовали ли рифы в протерозое? // Литология и полез. ископаемые. 2008. № 2. С. 202–208.
- Кузнецов В.Г., Антошкина А.И.* Поздневизейско-серпуховской этап палеозойского рифообразования // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2005. № 4. С. 61–77.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Рифовые образования Западно-Канадского бассейна и их нефтегазоносность // Литология и полез. ископаемые. 2018а. № 3. С. 257–273.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Девонское рифообразование в обрамлении Прикаспийской впадины // Литология и полез. ископаемые. 2018б. № 5. С. 432–443.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Палеозойское рифообразование и его соотношение с развитием биоты. М.: МАКС Пресс, 2022. 192 с.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М., Лю Шици.* Верхнепермские рифы Южного Китая — последние рифы палеозоя // Литосфера. 2019. Т. 19. № 3. С. 386–392.
- Кузнецов В.Г., Курце М., Смильгис П.И. и др.* Рифы нижнего цехштейна Восточной Европы // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 1. С. 51–65.
- Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы. М.: ПИН РАН, 2011. 228 с.
- Сенников Н.В.* Позднеордовикский и раннесилурийский этапы развития рифовых построек в Алтае-Салаирском бассейне // Рифогенные формации рифы в эволюции биосферы / Ред. С.В. Рожнов. М.: ПИН РАН, 2011. С. 38–70.
- Сенников Н.В., Обут О.Т., Хабибулина В.Л. и др.* Рифовые комплексы Алтайского позднеордовикского-раннесилурийского бассейна — строение, классификация, палеобиоты и палеогеографическое положение // Геология и геофизика. 2023. Т. 64. № 3. С. 352–369.

- Шатский Н.С.* Дарвин как геолог // Избранные труды. Т. IV. М.: Наука, 1965. С. 161–168.
- Cooper P.* Silurian and Devonian reefs: 80 Million Years of Global Greenhouse between Two Ice Ages // *Phanerozoic Reef Patterns*. SEPM Special Publication. 2002. № 72. P. 181–238.
- Fairbridge R.W.* Recent and Pleistocene coral reefs of Australia // *J. Geology*. 1950. V. 58(4). P. 330–401.
- Fan J., Ma X., Zhang Y., Zhang W.* The Upper Permian Reefs in West Hubei, China // *Facies*. 1982. V. 6. P. 1–14.
- Fuchs A.* Charakter und Ende der devonischen Riffentwicklung im Elbingeroder Komplex (Harz) // *Facies*. 1990. V. 23. P. 97–108.
- Goodell H.G., Garman R.K.* Carbonate geochemistry of upper deep test well, Andros Island, Bahamas // *AAPG Bull.* 1963. V. 53(3). P. 513–536.
- Gray F.F., Kassube J.R.* Geology and Stratigraphy of Clark Lake gas field, British Columbia // *AAPG Bull.* 1963. V. 53(3). P. 467–483.
- Kerkmann K.* Riffe und Algenbaenke im Zechstein von Thueringen // *Freiberger Forschungshefte*. Leipzig. 1969. № 252. 85 s.
- Kiessling W., Flügel E., Golonka J.* Paleoreef Maps: Evaluation of a comprehensive Database on Phanerozoic Reefs // *AAPG Bull.* 1999. V. 83(10). P. 1552–1587.
- King Ph.B.* Permian of west Texas and southeastern New Mexico // *AAPG Bull.* 1942. V. 26(4). P. 535–763.
- Krebs W.* Devonian Carbonate complexes of Central Europe. Reefs in Time and Space // *SEPM Sp. Publ.* 1974. V. 18. P. 155–208.
- Ladd H.S., Tracey J.I., Gross M.G.* Deep Drilling on Midway Atoll // *Geol. Survey Prof. Paper*. N 680–A. Washington: USGPO, 1970. 22 p.
- Ladd H.S., Ingerson E., Townsend R.S. et al.* Drilling Operations in Eniwetok atoll, Marshall Islands // *AAPG Bull.* 1953. V. 37(10). P. 2257–2280.
- Muir P.R., Wallance C.C., Done T., Aquirre J.D.* Limited scope for latitudinal extension of reef corals // *Science*. 2015. V. 345. P. 1135–1138.
- Mazzullo S.J.* Permian stratigraphy and facies, Permian basin (Texas – New Mexico) and adjoining areas in the Midcontinent United States // *Permian of Northern Pangea*. V. 2: Sedimentary Basins and Economic Resources / Eds P.A. Sholle, T.M. Peryt, D.S. Ulmer-Sholle. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 41–60.
- Newell N.D., Fisher A.G., Rigby J.K. et al.* The Permian Reef Complex of the Gualupe Mountains Region, Texas and New Mexico. A Study in Paleontology. San Francisco: W.H. Freeman & Company, 1953. 236 p.
- Perrin Ch.* Tertiary: The emergence of modern reef ecosystems // *Phanerozoic Reef Patterns* // *SEPM Sp. Publ.* 2002. V. 72. P. 587–621.
- Playford Ph.E.* Devonian “Great Barrier Reef” of Canning Basin. Western Australia // *AAPG Bull.* 1980. V. 64(6). P. 814–840.
- Playford Ph.E., Hurley N.F., Kerans Ch., Middleton M.F.* Reefal Platform development, Devonian of Canning Basin, Western Australia // *Control on Carbonate Platform and Basin Development* // *SEPM Sp. Publ.* 1989. V. 44. P. 187–202.
- Weller H.* Facies and development of the Devonian (Givetian Frasnian) Elbingerode Reef Complex in the Harz Area (Germany) // *Facies*. 1991. V. 25. P. 1–50.

## PALAEOZOIC AND CENOZOIC REEF FORMATION. AN ATTEMPT IN COMPARATIVE ANALYSIS

V. G. Kuznetsov<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky prosp., 65, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Oil and Gas Problems, Russian Academy of Sciences,  
Gubkin str., 3, Moscow, 119333 Russia*

\*e-mail: [vgkuz@yandex.ru](mailto:vgkuz@yandex.ru)

An article contains a comparative analysis of the Palaeozoic and Cenozoic reef formation, mainly in terms of the position of reefs in the basins of continental and oceanic blocks. It is shown that in the Cenozoic the main formation of reefs took place directly in the oceans, including at the boundaries between oceans and continents, and, to an extremely limited extent, in the basins of the continental segment. In the Palaeozoic, along with oceanic reef formation, there was intensive development in extensive basins of the continental block. This is one of the manifestations of the general evolution of carbonate accumulation, when the Palaeozoic carbonate sediments were formed in similar shallow water bodies that covered very significant surfaces of the continents.

*Keywords:* reefs, barrier and marginal reefs, epicontinental basins, Palaeozoic, Cenozoic

УДК 551.87

## СТРОЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ ЭРОЗИОННОЙ СТРУКТУРЫ ВЕРХНЕМИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

© 2024 г. И. С. Постникова<sup>a, \*</sup>, И. С. Патина<sup>a, \*\*</sup>, Г. М. Горкин<sup>a, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: postnikova\_irina1994@mail.ru

\*\*e-mail: irina.patina@gmail.com

\*\*\*e-mail: gorkin\_g96@mail.com

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

Представлены результаты региональных исследований верхнемиоценовых отложений Западного Предкавказья, выполненных на основе сейсмостратиграфического анализа. Проанализирована пространственная картина накопления осадков и уточнены палеогеографические обстановки во время регрессивных эпизодов позднего миоцена на территории Западного Предкавказья. Выявлены эрозионные врезы нескольких порядков, которые развивались во время падения базиса эрозии при крупных регрессиях в исследуемом временном интервале. Путем пространственной корреляции палеоврезов на основе отобранной серии пересекающихся сейсмических профилей были реконструированы и построены схемы погребенных речных долин Палео-Дона и Палео-Донца на границах сармат–мэотис и внутри интервала мэотис–верхний понт.

**Ключевые слова:** Западное Предкавказье, миоцен, сейсмостратиграфия, палеодолина, регрессия, Паратетис

**DOI:** 10.31857/S0024497X24050035 **EDN:** YPPMLE

На протяжении миоценового времени Западное Предкавказье являлось частью обширного морского бассейна – Восточного Паратетиса, сформированного в начале олигоцена. Несмотря на длительную историю изучения, до сих пор существуют пробелы в понимании его истории и палеогеографии. В частности, до настоящего времени, отсутствуют региональные реконструкции регрессивных эпизодов, связанных с колебаниями относительного уровня моря, широко проявленных в структуре осадочных комплексов Паратетиса.

Применение современных методов и подходов сейсмостратиграфии позволило нам восполнить этот пробел и произвести попытку воссоздать регрессивные этапы истории развития северного шельфа Восточного Паратетиса для отдельных эпизодов позднего миоцена.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках исследования, результаты которого представлены в настоящей статье, основным

объектом являлись миоценовые сейсмокомплексы Западного Предкавказья и прилегающих территорий. Для этих сейсмокомплексов проведен детальный сейсмостратиграфический анализ с корреляцией основных отражающих горизонтов и поверхностей несогласий, выделением сейсмофаций, прослеживанием их по площади и увязкой с известными из литературы палеогеографическими построениями [Атлас ..., 1991, 2002; Popov et al., 2019] и литолого-стратиграфическими материалами по буровым скважинам [Каталог ..., 1985<sup>1</sup>].

Основная часть проведенных исследований была сосредоточена на территории Предкавказья. В миоценовое время этот район представлял собой часть неглубокого эпиконтинентального морского бассейна – Восточного Паратетиса, и здесь колебания относительного уровня моря проявились наиболее отчетливо. Рассматриваемый

<sup>1</sup> Каталог стратиграфических разбивок разрезов скважин Краснодарского края / Издание III, дополненное // Отчет по 9 этапу темы 41/85–89. Краснодар: ВНИПИтермнефть, 1985.

регион покрыт густой сетью региональных сейсмопрофилей, что значительно облегчает корреляцию выявленных событий по площади.

Для сеймостратиграфического анализа были отобраны сейсмические профили, которые лучше всего охарактеризованы буровыми данными, а также те, на которых хорошо распознана внутренняя структура кайнозойских сейсмокомплексов. На рис. 1 представлена схема использованных геологических и геофизических данных и основные элементы структурно-тектонического районирования Западного Предкавказья и сопредельных территорий: Иркилевская впадина, Тимашевская ступень, Западно-Ставропольская и Восточно-Кубанская впадина, а также Западно-Кубанский прогиб. Основным отобранным для сеймостратиграфического анализа объемом геофизических материалов представлен 35 региональными сейсмическими профилями МОВ ОГТ-2D общей протяженностью около 5000 км. Сейсмические материалы представлены аккумулярованными в ГИН РАН, фондовыми данными компаний ОАО “Краснодарнефтегеофизика”<sup>2,3,4</sup>, “КраснодарНИПИнефть”, ООО “Краснодарнефтегаз”, “Кубаньгазпром”<sup>5</sup>.

Сеймостратиграфическая интерпретация материалов проведена в несколько этапов. На первом этапе на сейсмических разрезах были выделены и скоррелированы границы сейсмокомплексов. В результате по особенностям волнового поля кайнозойский разрез осадочного чехла был разделен на ряд сейсмических комплексов.

<sup>2</sup> *Базлов Б.М.* Геофизические работы на нефть и газ // Отчет сейсмической партии 8-10/87 о результатах поисковых сейсмических исследований способом ОГТ масштаба 2 : 50000, проведенных в 1987 г. на Ловлинской и Новоукраинской площадях, и региональных исследований ОГТ в пределах приосевой части и северо-восточного борта Восточно-Кубанской впадины. Листы L-37-XXIX, XXII, XXIII. Краснодар: П.О. “Краснодарнефтегеофизика”, 1988.

<sup>3</sup> *Волошин В.И.* Геофизические работы на нефть и газ // Отчет СРП 4/93 по теме “Поисковые сейсморазведочные исследования ОГТ в пределах западного окончания Западно-Кубанского прогиба и Тимашевской ступени, на Западно-Мостовянской и Северо-Пригибской площадях Краснодарского края”. Краснодар: Краснодарнефтегеофизика, 1994.

<sup>4</sup> *Ефимов В.И., Грецкий А.Н., Шкирман Н.П., Касумов Э.А., Бабаринова Г.Б., Бойко О.В., Семендурев М.М., Свирилова Г.В.* Геологическое изучение и оценка углеводородного потенциала комплексов разреза платформенного чехла Западного Предкавказья на основе региональных сейсморазведочных работ с целью обеспечения стабильного развития и расширения ресурсной базы ТЭК Южного Федерального округа (Краснодарский край и Республика Адыгея). Краснодар: Краснодарнефтегеофизика, 2010.

<sup>5</sup> *Браташ И.В., Автаномова Л.П.* Подсчет запасов углеводородов Бейсугского месторождения / В 3-х томах. Краснодар: Кубаньгазпром, 2008.

Возрастной диапазон сейсмокомплексов отражает время существования бассейнов осадконакопления, в которых они были сформированы, а области их прослеживания определяют границы бассейнов [Осадочные ..., 2004].

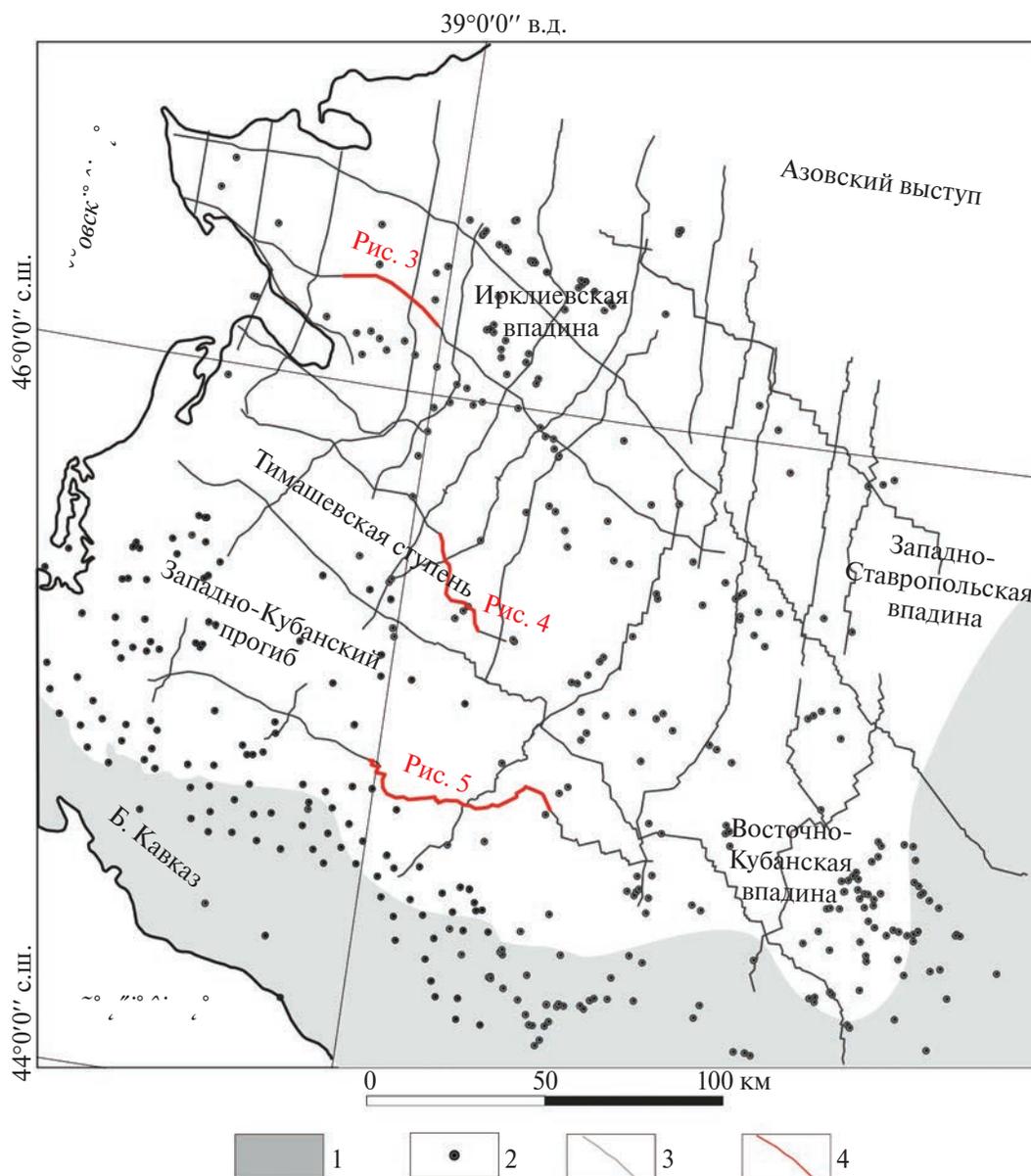
Стратиграфическая привязка отражающих горизонтов осуществлена путем сопоставления временных разрезов, проходящих через скважины глубокого бурения. В результате стратиграфической идентификации сейсмических горизонтов установлено их соответствие следующим геологическим границам: А – кровля понтического региояруса, В – кровля мэотического региояруса, S – кровля сарматского региояруса, С – кровля чокракского региояруса, М – кровля майкопской серии, М<sub>(т)</sub> – подошва майкопской серии.

Важно отметить, что сейсмический горизонт В, маркирующий кровлю мэотического региояруса в Предкавказье, нами выделяется по ярко выраженной эрозионной структуре, но его точная возрастная привязка не определена. По геологическим данным известно, что в интервале мэотис-понт существует две несогласные границы: на рубеже нижнего и верхнего мэотиса и граница нижнего и верхнего понта [Роров et al., 2016]. Таким образом датировка сейсмического горизонта В указана с некоторой долей условности.

На втором этапе сеймостратиграфической интерпретации были определены области проявления постседиментационных эрозионных процессов и проанализирована природа отражающих горизонтов, в особенности пространственное (площадное и по разрезу) соотношение согласных и несогласных (эрозионных) границ.

В волновой картине миоценовых сейсмокомплексов были выделены типичные сейсмофации, отражающие последствия падения уровня моря. К ним относятся параллельнослоистые отражения, разной степени динамической выразительности, характерные для непрерывного процесса осадконакопления (рис. 2а), поверхности эрозионных несогласий, сформированные во время регрессий (см. рис. 2б, 2в). Для поверхностей несогласия характерен расчлененный рельеф, размыв подстилающих отложений и глубокие врезанные долины. Врезы образованы в результате эрозионной деятельности рек, базис эрозии которых стремился к изменившемуся уровню вод питаемого бассейна (см. рис. 2б, 2в).

Такие сейсмофации характерны для слоистых комплексов, сформированных в наиболее мелководных областях шельфа. Для сейсмокомплексов, сформированных в области перехода в более



**Рис. 1.** Обзорная схема района работ.

1 – области современного отсутствия сарматских отложений; 2 – скважины глубокого бурения, пробуренные на территории Западного Предкавказья; 3 – сейсмические профили МОГТ; 4 – профили, использованные в качестве иллюстраций в статье.

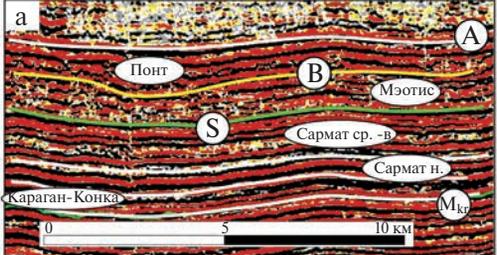
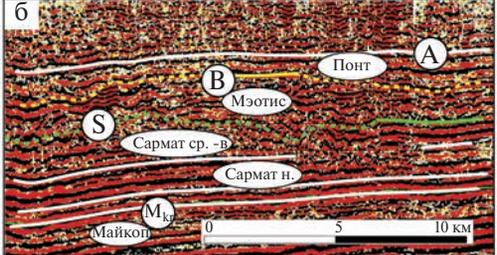
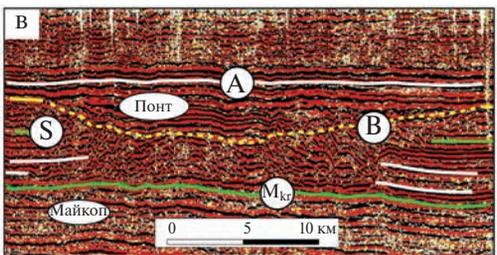
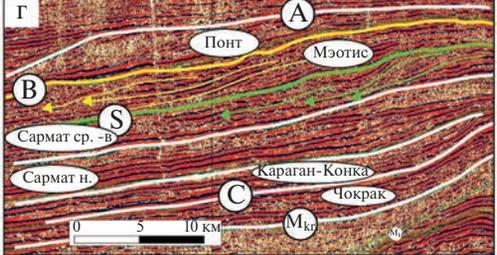
глубоководную часть шельфа характерно клиноформенное строение и отсутствие выраженных поверхностей несогласия, что можно объяснить непрерывностью процесса осадконакопления в этих областях (см. рис. 2г).

#### СЕЙСМОСТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАЙНОЗОЙСКОГО РАЗРЕЗА ЗАПАДНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

В строении разреза Западного Предкавказья можно выделить следующие сейсмокомплексы:

юрские (среднеюрский, оксфорд-келловейский, кимериджский); меловые (нижнемеловой, верхнемеловой); палеоценовый, эоценовый, олигоцен-нижнемиоценовый (майкопский), среднемиоценовые (тархан-чокракский, караганконкский), верхнемиоценовые (сарматский, мэотический, понтический) и плиоцен-антропогеновый. Ниже рассмотрены только кайнозойские сейсмокомплексы.

Майкопский сейсмокомплекс (олигоцен-нижний миоцен) залегает в основании олигоценовой части разреза и ограничен возрастными

Сейсмофация (вертикальный разрез)	Характер волнового поля	Предполагаемый состав и условия осадконакопления
	Параллельно-слоистые протяженные отражения разной степени динамической выраженности, а также чередование согласных и эрозионных границ	Фации шельфовых условий осадконакопления в северной и центральной частях Западного Предкавказья. Чередование трансрессивных и регрессивных условий и мелководной области шельфа
	Эрозионные поверхности врезов разного порядка	Погребенные палеоврезы на рубеже понт-мэотис и мэотис-сармат. Врезы заполнены хаотическими сейсмофациями, подвергшимися гравитационным деформациям. Регрессивный этап формирования бассейна
	Эрозионная поверхность вреза. Характеризуется эрозионным срезанием подстилающих толщ. Волновая картина заполнения русла субпараллельно-слоистая. Ниже видны хаотические, неяснослоистые, субпараллельные отражения	Погребенные палеоврезы мэотического возраста заполнены параллельнослоистыми сейсмофациями, сформированными во время трансгрессии
	Клиноформенные, косослоистые отражения, выявленные в пределах майкопского, сарматского, мэотического, понтического и плиоценового сейсмокомплексов	Формы волновой записи фиксируют области перехода от шельфа к более глубоководным частям бассейна, а также указывают основные направления переноса осадочного материала



**Рис. 2.** Характерные сейсмофации позднмиоценовых сейсмокомплексов.

а – параллельные сейсмофации мелководного шельфа; б, в – эрозионные врезы речных систем; г – клиноформенные сейсмофации шельфа.

1 – границы сейсмокомплексов; 2 – клиноформы; 3 – границы кровли мэотического сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 4 – границы кровли сарматского сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 5 – индексы региональных отражающих горизонтов.

рубежами 33.9–14.9 млн лет. В Западном Предкавказье в майкопском сейсмокомплексе можно легко распознать латерально выдержанные пласты, для которых характерны средняя интенсивность и частота отражений. Эти пласты сформированы

в обстановках мелководного шельфа. Мощность майкопского сейсмокомплекса 200–500 м. Нижняя и верхняя его части наиболее акустически прозрачны. Это, скорее всего, указывает на то, что эти части майкопской серии имеют

преимущественно глинистый состав. Средняя часть майкопской серии содержит песчаные пласты. По этой причине для средней части майкопского сейсмокомплекса характерен более насыщенный и более интенсивный рисунок сейсмической записи [Базлов, 1988<sup>2</sup>]. В средней части и в кровле комплекса на сейсмостратиграфических материалах присутствуют размыты и эрозионные несогласия, а также глубокие врезы, сформированные в ходе соленовской и тарханской регрессий в олигоцене и раннем миоцене [Патина и др., 2024].

Вдоль северного борта Западно-Кубанского прогиба для майкопского сейсмокомплекса характерно клиноформное строение осадочной толщи, мощность сейсмокомплекса здесь максимальна и достигает 1500 м.

Тархан-Чокракский сейсмокомплекс (средний миоцен) трансгрессивно залегает на эрозионной поверхности майкопских отложений и представлен известковистыми глинистыми отложениями, возраст накопления которых ограничен интервалом 14.9–13.8 млн лет. Этот сейсмокомплекс имеет небольшую мощность, возрастающую с севера на юг от 1–2 до 700 м.

Интервал разреза, отвечающий комплексам тарханского и чокракского региоярусов выражен ассоциацией сильных и среднеинтенсивных отражений разной протяженности. Подошва сейсмокомплекса в целом моноклинально погружается с севера, где она залегает не глубже первых сотен метров, к югу и юго-западу в сторону кубанских прогибов до глубин 1500–2000 м [Базлов, 1988<sup>2</sup>].

Клиноформные тела проявлены на северном и северо-восточном склонах Западно-Кубанского прогиба, где происходил переход от шельфовой параллельнослоистой седиментации к более глубоководным условиям внутрибассейнового прогиба. Тектоническое погружение здесь осложняется эрозионным уступом, который маркирует максимально низкий уровень вод. Формирование эрозионного борта началось во время падения уровня моря в позднесоленовское время олигоцене. В последующие эпохи и до плиоценового времени структура борта характеризуется унаследованностью развития и чередованием аккумулятивных и эрозионных форм. В трансгрессивные этапы рельеф борта прогиба формируется бровками проградирующих клиноформ. Во время крупных регрессивных эпизодов уровень моря падает ниже бровки шельфа. В результате абразионная деятельность на границе суша–море формирует новый рельеф уступа, который на сейсмических

профилях выражен в качестве наклонной эрозионной границы с боковым срезанием подстилающих комплексов

В восточной части Западного Предкавказья, на Адыгейском выступе и Ставропольском своде, тарханский и чокракский сейсмокомплексы отличаются крайне малыми мощностями и по сейсмическим данным практически не выделяются. Кроме того, здесь они подверглись сильной эрозии и развиты лишь локально.

Караган-конкский сейсмокомплекс (средний миоцен) имеет параллельнослоистую структуру и незначительную мощность. Возрастной интервал караганского и конкского региоярусов 13.8–12.65 млн лет. Для большей части Западного Предкавказья караган-конкский сейсмокомплекс мы рассматриваем совместно с тархан-чокракским сейсмокомплексом. Разделить тархан-чокракские и караган-конкские толщи возможно лишь в районах их увеличенной мощности в Западно-Кубанском прогибе, где они приобретают клиноформное строение и участвуют в строении проградационного комплекса заполнения, сформированного от северного склона прогиба.

Караганский региоярус сложен в основном глинами с прослоями мергелей, песчаников и известняков, конкский региоярус – песчано-алевритовыми известковистыми глинами.

Сарматский сейсмокомплекс (средний миоцен–верхний миоцен) представлен сериями параллельных интенсивных и среднеинтенсивных отражений достаточной протяженности и выдержанной мощности 300–400 м. Возрастной интервал сарматского региояруса 12.65–7.6 млн лет. Подобный рисунок записи характерен для северного, северо-западного и центрального районов Западного Предкавказья. Он отображает различные циклы накопления терригенно-карбонатных отложений с небольшими глубинами формирования. Вблизи южной и юго-западной частей Западно-Кубанского и Восточно-Кубанского прогибов для внутренней структуры сейсмокомплекса характерно косослоистое и клиноформное строение. Это указывает на то, что в этих местах была расположена область перехода от мелководного шельфа к более глубоководным частям бассейна.

Мощность сейсмокомплекса плавно нарастает с севера на юг и достигает 600 м в Западно-Кубанском прогибе.

Нижняя часть сарматского сейсмокомплекса представлена прерывающимися, неясными отражениями, которые определены нами как эрозионная поверхность. Ее формирование мы связываем

с падениями уровня Паратетиса в ранне-средне-сарматское время.

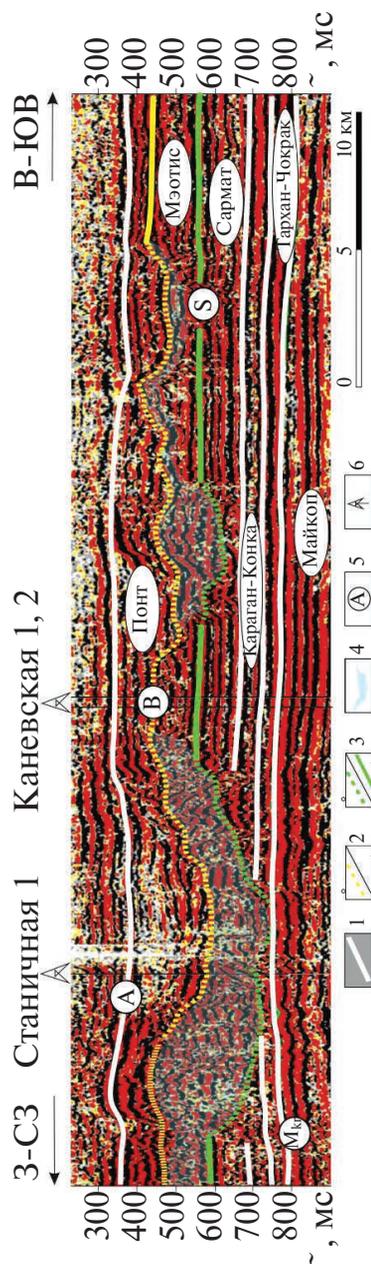
Для верхней части сейсмокомплекса характерны протяженные яркие отражения, сформированные во время позднесарматской трансгрессии, после которой на рубеже сармата и мэотиса в Паратетисе вновь произошла существенная регрессия [Попов, Патина, 2023]. В сейсмической картине это событие выражено в виде эрозионной поверхности, осложненной системой врезов глубиной до 200 м (рис. 3). Несогласия и врезы, проявленные в позднем сармате, прослежены в северной и центральной частях Западного Предкавказья, а также на северном борту Западно-Кубанского прогиба (см. рис. 3). Заполнение врезов многоступенчатое, что свидетельствует об относительно длительных континентальных условиях и о меандрировании речных систем [Горшков и др., 1985; Попов и др., 2010].

**Мэотический сейсмокомплекс** (верхний миоцен) характеризуется значительной литологической изменчивостью и резкими колебаниями мощностей. Возрастной интервал мэотического регионаруса 7.6–6.1 млн лет. В западной части Предкавказья мэотический регионарус представлен в основном органогенными известняками, а к северу и югу происходит их замещение терригенными песчано-глинистыми породами. Наиболее мощные и стратиграфически полные разрезы комплекса развиты в пределах предкавказских прогибов, где его мощность достигает 150–200 м. В центральной и северной частях Западного Предкавказья мэотический сейсмокомплекс залегает моноклинально и характеризуется мощностями 65–120 м.

На сеймостратиграфических разрезах внутри мэотического сейсмокомплекса заметны прерывистые, хаотические неяснослоистые отражения, которые могут свидетельствовать о регрессивном событии на границе нижнего и верхнего мэотиса, следы которого были уничтожены последующей крупной регрессией [Popov et al., 2016].

В верхней части мэотического сейсмокомплекса выделена сильно расчлененная эрозионная поверхность, осложненная системой врезов, которые мы интерпретируем как древние речные долины, глубиной до 300 м. Они часто развиваются унаследовано по врезам предшествующих регрессивных эпизодов (рис. 4). Возможно, это событие относится к началу-середине понта [Popov et al., 2016].

Вышележащий **понтический сейсмокомплекс** (верхний миоцен) трансгрессивно налегает на



**Рис. 3.** Фрагмент сеймостратиграфического профиля через Копанскую впадину, демонстрирующий унаследованную структуру эрозионных врезов. 1 – границы сейсмокомплексов; 2 – границы кровли мэотического сейсмокомплекса ( $\alpha$  – эрозионные,  $\beta$  – согласные); 3 – границы кровли сарматского сейсмокомплекса ( $\alpha$  – эрозионные,  $\beta$  – согласные); 4 – деформированный комплекс заполнения врез; 5 – индекс региональных отражающих горизонтов; 6 – скважины.

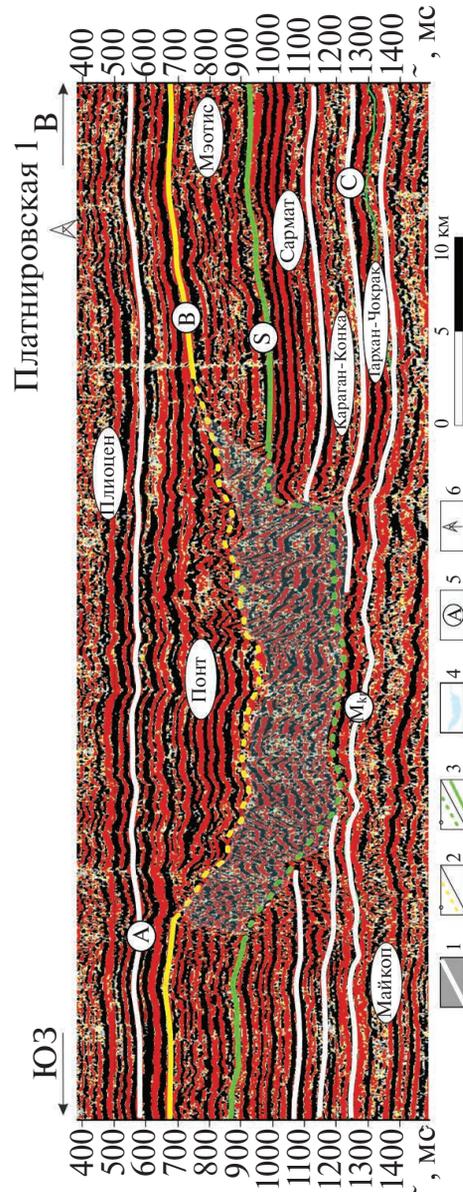
эрозионную поверхность мэотиса (или раннего понта) и заполняет систему врезанных долин. Возрастной интервал понтического региояруса – 6,1–5,3 млн лет. Параллельнослоистые горизонты прослеживаются на севере Предкавказья, а в Западно-Кубанском прогибе сейсмокомплекс приобретает клиноформенную структуру (рис. 5). Мощность увеличивается с севера на юг в интервале 100–150 м. Кровлей комплекса служит эрозионная поверхность киммерийского возраста.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

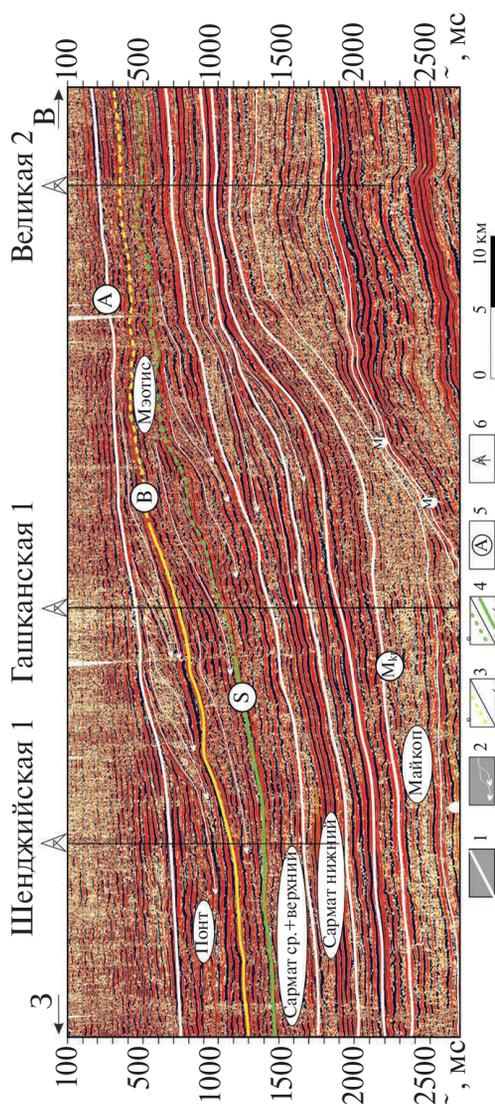
Сейсмостратиграфическая интерпретация верхнемиоценовых комплексов Западного Предкавказья показала, что сарматский, мэотический и понтический сейсмокомплексы представлены сериями параллельно- и косоугольными интенсивных и среднеинтенсивных отражений различной протяженности, разделенных отражающими горизонтами, интерпретированными как поверхности несогласий. Такой рисунок сейсмической записи отображает многократно повторяющиеся циклы смены шельфовых отложений, накапливавшихся в трансгрессивные этапы – образованиями, которые соответствовали эпизодам обширной регрессии моря. Во время таких регрессий в регионе доминировали континентальные условия, и были широко проявлены эрозионные процессы. Регрессивные эпизоды устанавливаются на рубежах сармата–мэотиса, верхнего–нижнего мэотиса и верхнего–нижнего понта [Пинчук, 2000, 2022; Роров et al., 2016].

В северной, северо-западной и центральной частях Западного Предкавказья сарматский и мэотический сейсмокомплексы характеризуются выдержанной мощностью и параллельным залеганием пластов (горизонтов). Мощность комплексов постепенно нарастает с севера на юг. В пределах Западно-Кубанского и Восточно-Кубанского прогибов в разрезе преобладает клиноформенное строение сейсмокомплексов. Это свидетельствует о том, что на юге Западного Предкавказья происходил переход от обстановок мелководного шельфа к более глубоководным – шельфовым впадинам и прогибам.

Основная часть Западного Предкавказья в течение трансгрессивных этапов сармата и мэотиса представляла собой область мелководно-морской седиментации с глубинами моря 100–150 м. В более погруженных областях накапливались клиноформенные комплексы, сформированные



**Рис. 4.** Фрагмент сейсмостратиграфического профиля через Тимашевскую ступень, демонстрирующий врезанные долины сарматского и мэотического возрастов. 1 – границы сейсмокомплексов; 2 – границы кровли мэотического сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 3 – границы кровли сарматского сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 4 – деформированный комплекс заполнения вреза; 5 – индексы региональных отражающих горизонтов; 6 – сважина. Положение профиля см. рис. 1.

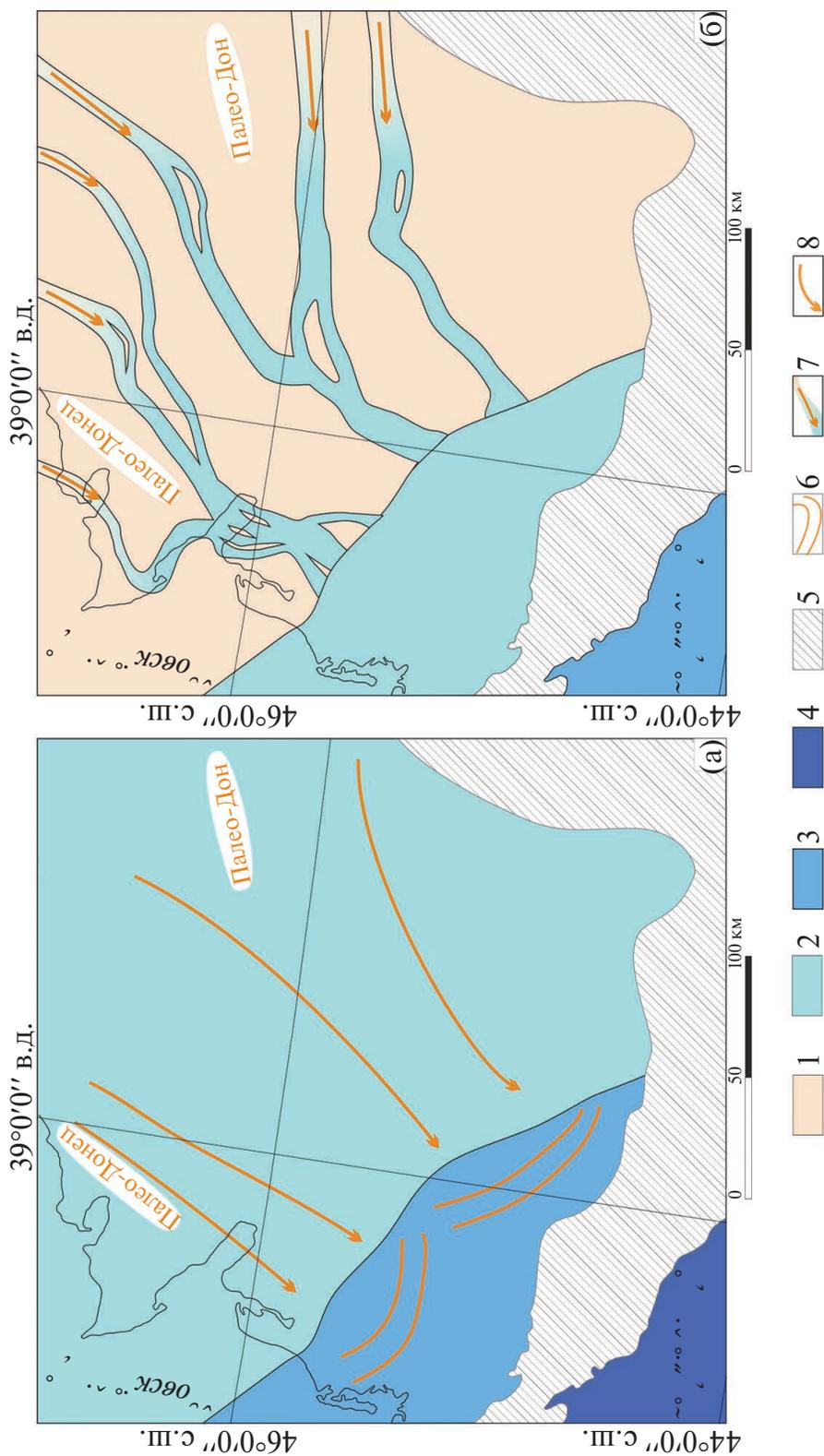


**Рис. 5.** Фрагмент сеймостратиграфического профиля через северный борт Западно-Кубанского прогиба. 1 – границы сейсмокомплексов; 2 – клиноформы; 3 – границы кровли мэотического сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 4 – границы кровли сарматского сейсмокомплекса (а – эрозионные, б – согласные); 5 – индексы региональных отражающих горизонтов; 6 – скважины. Положение профиля см. рис. 1.

дельтами платформенных (равнинных) рек, предположительно Палео-Дона и Палео-Донца (рис. 6а, 7а). Судя по высоте клиноформ, глубина бассейна здесь может быть оценена в 300–450 м.

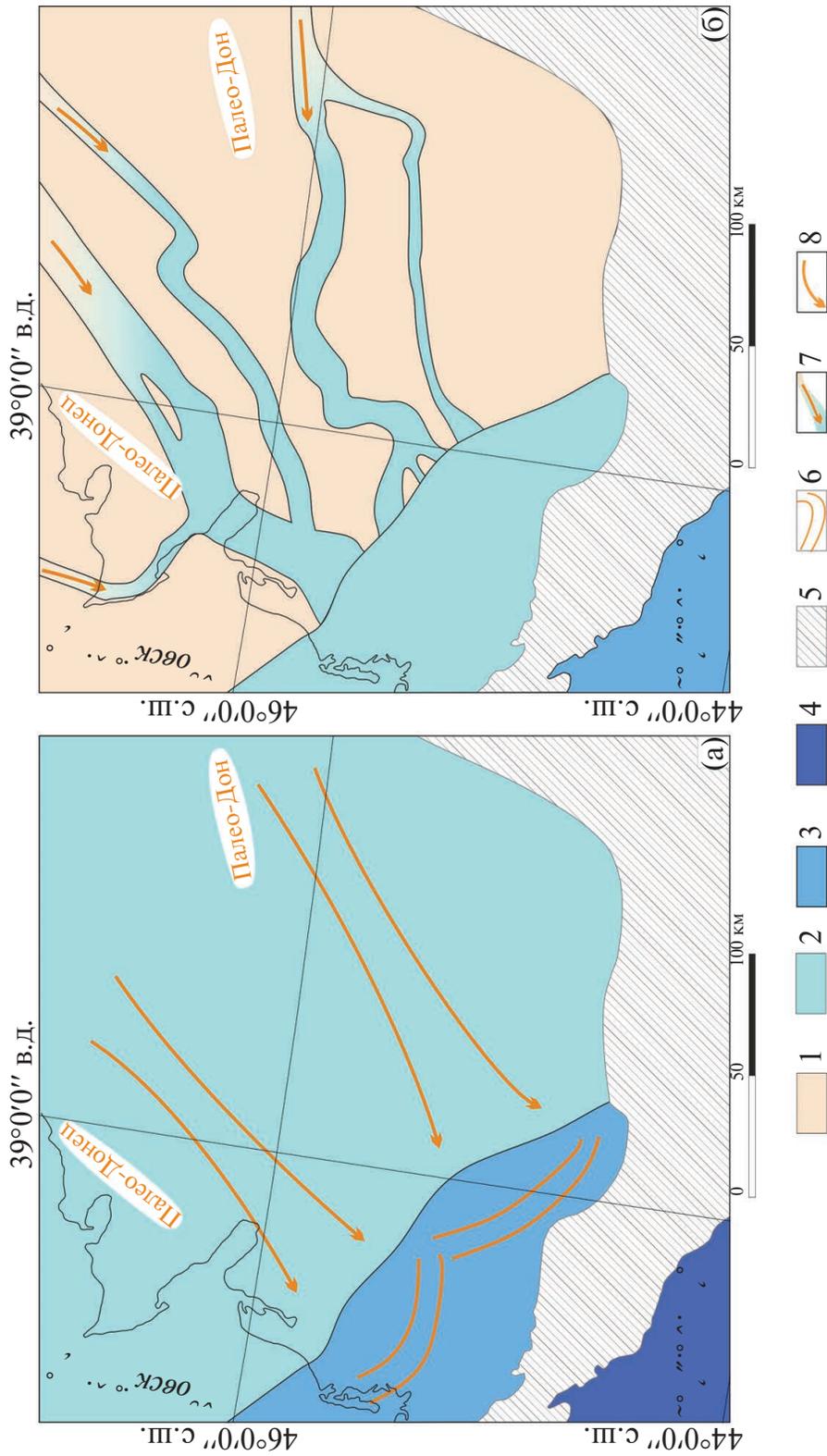
Трансгрессивные этапы чередовались с регрессивными событиями, последствия которых отражены в структуре осадочной толщи в виде эрозионных несогласий и врезов нескольких порядков. Несогласия и врезы, выявленные в основании верхнего сармата, прослеживаются в северной и центральной частях Западного Предкавказья. Врезы представляют собой сложные многостадийные образования, сформированные во время регрессивных эпизодов в результате эрозионной деятельности рек и смещения базиса эрозии к пониженному уровню вод питаемого бассейна. Во время регрессии на рубеже сармата и мэотиса, это привело к осушению пространств Тимашевской ступени, Каневско-Березанской системы поднятий и Азовского выступа. Разветвленная система долин рек прорезала в это время сарматские, а иногда и более древние комплексы на глубины до 300 м (см. рис. 6б). Глубина врезов возрастает в южном направлении, в сторону бассейна, что также указывает на субэвральный характер эрозии в северных районах Западного Предкавказья. Палеоруслу и палеодолины были ингрессивно заполнены отложениями начальных стадий последующих трансгрессивных этапов в мэотисе.

Следующее резкое падение относительного уровня моря произошло в мэотисе, его достаточно сложно выделить на временных разрезах так как, скорее всего, следы его были уничтожены последующим крупным регрессивным событием на рубеже нижнего и верхнего понта. Регрессивный эпизод, проявившийся в понтическое время, привел к формированию глубоких врезов на относительно плоской поверхности северной части Западного Предкавказья – от Азовского выступа до Тимашевской ступени, а в более позднее понтическое время эти врезы были заполнены континентальными (аллювиальными, склоновыми и озерными), а также лагунными отложениями. Эта система врезов в значительной степени развивалась, пространственно наследуя долины, которые сформировались в течение предыдущих регрессий (см. рис. 7б). Глубина врезов колеблется от 150 до 300 м, и они так же, как и врезы, сформированные на временном рубеже сармата и мэотиса, характеризуется увеличением интенсивности проявления эрозии в направлении с севера на юг.



**Рис. 6.** Палеогеографические схемы.

а – трансгрессивный этап ранне-среднесарматского времени, б – регрессивный этап на рубеже сармат–мэотис. 1 – области эрозии; 2 – области компенсированной (мелководный шельф) и лавинной (погруженный шельф) седиментации; 3 – области некомпенсированной седиментации (впадины и прогибы); 4 – глубоководная впадина; 5 – области современного отсутствия сарматских отложений; 6 – клиноформы; 7 – врезанные долины палеорек и направление переноса в них терригенного материала; 8 – направление переноса терригенного материала.



**Рис. 7.** Палеогеографические схемы.  
 а – трансгрессивный этап раннеэоценового времени, б – регрессивное событие в позднем эоцено-позднем палеогене.  
 1 – области эрозии; 2 – области компенсированной (мелководной шельф) и лавинной (погруженный шельф) седиментации; 3 – области некомпенсированной седиментации (впадины и прогибы); 4 – глубоководная впадина; 5 – области современного отсутствия тэоценовских отложений; 6 – клиноформы; 7 – врезанные долины палеорек и направление переноса в них терригенного материала; 8 – направление переноса терригенного материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные материалы и их сейсмостратиграфическая интерпретация, основанные на ее результатах палеогеографические построения независимо и на новом качественном уровне подтвердили предположения, высказанные ранее в работах [Попов и др., 2010; Попов, Патица, 2023; Кузнецов и др., 2023]. Во время накопления кайнозойских толщ происходили регрессивные события, в течение которых происходило падение уровня воды не менее, чем на 150–300 м. Эти события приводили к установлению континентальных условий, сопровождавшихся эрозией, на обширных территориях Западного Предкавказья.

На основании данных сейсмостратиграфического анализа были составлены палеогеографические схемы для двух крупных трансгрессивно-регрессивных эпизодов позднего миоцена.

Во время среднесарматского трансгрессивного этапа основная часть Западного Предкавказья представляла собой область шельфовой седиментации, где происходило накопление параллельнослоистых и клиноформенных осадочных комплексов. Клиноформы были сформированы дельтами рек Палео-Дон и Палео-Донец, переносившими осадочный материал с севера на юг и формировавшими эти косослоистые толщи у бортов кубанских прогибов. Падение относительного уровня моря на рубеже сармата–мэотиса привело к глубокой и обширной эрозии ранее накопившихся осадочных толщ. Долины рек, текущих по осушенным равнинам, образовали глубокие врезы в результате усиления эрозионных процессов при выравнивании продольных профилей долин до уровня водоема конечного стока (бассейна седиментации).

Регрессивный эпизод сменился трансгрессией моря, во время которой восстановилась шельфовая седиментация. Трансгрессивный этап прерывался как минимум, дважды – регрессиями на рубеже среднего–позднего мэотиса, а также раннего–позднего понта. Следы первой средне–поздне-мэотической регрессии в значительной степени были уничтожены в результате второго регрессивного события. Во время этих событий морское осадконакопление происходило лишь в южных районах Западного Предкавказья, а в его северных районах доминировали континентальные условия. Здесь развивались системы врезанных речных палеодолин, которые, как правило, наследовали долины, сформированные в течение более древних регрессий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность рецензентам докт. геол.-мин. наук, член-корреспонденту РАН Н.Б. Кузнецову (ГИН РАН) и доктору геол.-мин. наук С.В. Попову (ПИН РАН) за замечания и рекомендации, которые способствовали улучшению рукописи.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-27-00827.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Атлас палеогеографических карт. Шельфы Евразии в мезозое и кайнозое / Ред. М.Н. Алексеев, А.А. Архангелов. М.: АН СССР, 1991. 104 с.

Атлас литолого-палеогеографических, структурных, палинспастических и геоэкологических карт Центральной Евразии / Ред. Ю.Г. Леонов, В.А. Быкадоров, Ю.А. Волож, Т.Н. Хераскова и др. Алма-Ата: НИИ природных ресурсов ЮГГЕО, 2002.

Горшков А.С., Мейснер Л.Б., Соловьев В.В., Туголесов Д.А., Хахалев Е.М. Геология и тектоника мезокайнозойских отложений Черноморской впадины. М.: Недра, 1985. 215 с.

Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В., Данцова К.И., Федюкин И.В., Латышева И.В., Шаццлло А.В., Маслова О.А., Полина С.Д. К вопросу о тектонической природе Западно-Кубанского прогиба // Нефтяное хозяйство. 2023. № 9. С. 78–84. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2023-9-78-84>

Осадочные бассейны. Методика изучения, строение и эволюция / Под ред. Ю.Г. Леонова, Ю.А. Воложа. М.: Научный мир, 2004. 525 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 543)

Патица И.С., Горкин Г.М., Постникова И.С. Проявления соленовского кризиса на северном шельфе Восточного Паратетиса // Литология и полез. ископаемые. 2024. № 4. С. 418–428.

Пинчук Т.Н. Литолого-палеогеографические условия нефтегазоносности неогеновых отложений Западного Предкавказья в связи с цикличностью осадконакопления: специальность 04.00.17 / Дисс. ... кандидата геол.-мин. наук. Краснодар, 2000. 186 с. EDN MCTCQY

Пинчук Т.Н., Мальянц А.А., Фурсина А.Б. Осадконакопление понт-мэотических отложений Западно-Кубанского прогиба // Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа // Коллективная монография по материалам XI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Т. XII. М.: Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН, 2022. С. 168–175. EDN SSUEN

Попов С.В., Антипов М.П., Застрожных А.С., Курина Е.Е., Пинчук Т.Н. Колебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене–неогене // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 2. С. 99–124.

Попов С.В., Патина И.С. История Паратетиса // Природа. 2023. № 6(1294). С. 3–14.  
<https://doi.org/10.7868/S0032874X23060017>  
EDN LEIOFC

Popov S.V., Rostovtseva Yu.V., Fillippova N.Yu. et al. Paleontology and stratigraphy of the Middle–Upper Miocene of the Taman Peninsula: Part 1. Description of key sections and benthic fossil groups // Paleontol. J. 2016. V. 50(10). P. 1039–1206.  
<https://doi.org/10.1134/S0031030116100014>

Popov S.V., Rostovtseva Yu.V., Pinchuk T.N., Patina I.S., Goncharova I.A. Oligocene to Neogene paleogeography and depositional environments of the Euxinian part of Paratethys in Crimean–Caucasian junction // Mar. Pet. Geol. 2019. V. 103. P. 163–175.

## GEOLOGY ASPECTS AND FORMATION OF THE EROSIONAL STRUCTURE OF UPPER MIOCENE DEPOSITS OF THE WESTERN Ciscaucasus

I. S. Postnikova<sup>1, \*</sup>, I. S. Patina<sup>1, \*\*</sup>, G. M. Gorkin<sup>1, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

\*e-mail: [postnikova\\_irina1994@mail.ru](mailto:postnikova_irina1994@mail.ru)

\*\*e-mail: [irina.patina@gmail.com](mailto:irina.patina@gmail.com)

\*\*\*e-mail: [gorkin\\_g96@mail.com](mailto:gorkin_g96@mail.com)

The results of regional studies of the Early Miocene deposits of the Western Ciscaucasia, carried out on the basis of seismic stratigraphic analysis, are presented. The spatial pattern of sediment accumulation is analyzed and the paleogeographic conditions during the regressive stages of the Late Miocene in the Western Ciscaucasia are clarified. Erosion incisions of several levels were identified, which developed during the fall of the erosion base level during major regressions in the studied time interval. By spatial correlation of paleochannels based on a selected series of intersecting seismic profiles, the buried river valleys of the Paleo–Don and Paleo–Donts were reconstructed and constructed at the Sarmatian–Meotis boundaries and within the Late Meotis–Late Pontian interval.

*Keywords:* Western Ciscaucasia, Miocene, seismic stratigraphy, paleovalley, regression, Paratethys

УДК 551

## СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГЛАУКОНИТ-ИЛЛИТОВОГО РЯДА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Mg ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ ВОСТОЧНОЙ И СЕВЕРНОЙ СИБИРИ

© 2024 г. Б. А. Сахаров<sup>а,\*</sup>, Т. А. Ивановская<sup>а,\*\*</sup>, В. А. Дриц<sup>а,\*\*\*</sup>, А. Т. Савичев<sup>а,\*\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: sakharovb@gmail.com

\*\*e-mail: ivanovskayatata@mail.ru

\*\*\*e-mail: victor.drits@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: savichev.1947@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Впервые на современном уровне проведено обобщение ранее изученных и новых литолого-минералогических и структурно-кристаллохимических характеристик глобулярных слоистых силикатов (ГСС) глауконит-иллитового ряда с повышенным содержанием Mg из разрезов верхнего протерозоя Восточной и Северной Сибири (Учуро-Майский регион, Анабарское поднятие). Классификация глауконит-иллитовых минералов проведена согласно рекомендациям Международных Номенклатурных Комитетов по слюдам и глинистым минералам, а также на основе литературных и собственных данных. Степень алюминиевости минералов ( $K_{Al} = {}^VI Al / [{}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al]$ ) глауконит-иллитового ряда варьирует от 0.40 до 0.85, содержание катионов Mg и K изменяется от 0.51 до 0.75 и от 0.63 до 0.80 ф.е. (формульных единиц) соответственно. Методом моделирования дифракционных картин ориентированных и неориентированных препаратов в верхнепротерозойских ГСС определены: содержание разбухающих слоев (4–10%), их типы (слюдистые, смектитовые, хлоритовые), характер чередования (фактор ближнего порядка  $R = 0$ ), параметры элементарной ячейки  $c \sin \beta$ ,  $c \cos \beta / a$ , среднее значение параметра  $b$  (9.018–9.074 Å). Обсуждается проблема определения параметра  $c \cos \beta / a$  от дефектных структур ГСС. Рассматриваются обстановки глауконитообразования в верхнепротерозойских бассейнах и их влияние на структурно-кристаллохимические особенности магнезиальных ГСС.

**Ключевые слова:** глобулярные слоистые силикаты, структурно-кристаллохимические особенности, верхний протерозой, венд, средний и нижний рифей, моделирование дифракционных картин

**DOI:** 10.31857/S0024497X24050046 **EDN:** YPNLMM

Глаукониты в породах различного типа и возраста, как правило, образуют зерна глобулярной формы с микроагрегатной внутренней структурой и сложены диоктаэдрическими слюдистыми минералами, у которых в октаэдрических сетках 2 : 1 слоев преобладающим катионом является  $Fe^{3+}$ . По сравнению с другими слюдами они являются низкозарядными (слоевой заряд  $\approx 0.60$ – $0.85$  на формульную единицу (ф.е.) при расчете на анионный состав  $O_{10}(OH)_2$ ); для них характерно широкое разнообразие изоморфных замещений катионов в октаэдрических сетках 2 : 1 слоев.

Классификация и номенклатура низкозарядных К-диоктаэдрических слюдистых минералов до настоящего времени остается неоднозначной. В статье используется обобщенная классификация этих минералов, в которой учитываются рекомендации Международных номенклатурных комитетов по слюдам и глинистым минералам (IMA и AIPEA) [Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006] и результаты авторов настоящей статьи, основанные на многолетних исследованиях представительной коллекции образцов из отложений верхнего протерозоя [Ивановская и др., 1989, 2015; Дриц и др., 2010, 2013; Zviagina et al., 2017].

В соответствии с этой обобщенной классификацией, в основе которой лежит степень алюминиевости ( $K_{Al} = {}^VI Al / [{}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al]$ ), К-октаэдрические слюдястые минералы образуют изоморфные ряды и подразделяются на пять групп: 1) иллиты (в том числе собственно Fe-содержащие Mg-богатые иллиты (содержание катионов  $Mg \geq 0.4$  ф.е.)) ( $K_{Al} > 0.8$ ), 2) Fe-иллиты ( $0.6 < K_{Al} \leq 0.8$ ), 3) Al-глаукониты ( $0.5 \leq K_{Al} \leq 0.6$ ), 4) глаукониты ( $K_{Al} < 0.5$ ) и 5) селадониты ( $K_{Al} < 0.2$ ), которые уже относятся к истинным слюдам. Предложенная классификация позволяет преодолеть ограничения, заложенные в номенклатуре IMA и AIPFA, где выделяется только два отдельных изоморфных ряда – иллитовый ( $K_{Al} \geq 0.6$ ) и глауконитовый ( $K_{Al} \leq 0.5$ ).

Среди представительной коллекции образцов ГСС верхнего протерозоя (коллекция Т.А. Ивановской) отмечаются не только магнезиальные иллиты, но и Fe-иллиты, Al-глаукониты и собственно глаукониты с повышенным содержанием Mg. Из этой коллекции было выбрано восемь образцов ГСС, выделенных из пород разного типа, которые характеризуются специфическими структурно-кристаллохимическими характеристиками – повышенным содержанием катионов Mg и суммой октаэдрических катионов  $>2$  ф.е.

Таким образом, целью настоящей работы является обобщение ранее полученных и новых литолого-минералогических и структурно-кристаллохимических данных изучения магнезиальных ГСС из разрезов нижнего, среднего рифея и венда Северной и Восточной Сибири (Анабарское поднятие, Учуро-Майский регион). В изучаемых верхнепротерозойских отложениях (доломиты и/или песчано-глинистые породы) анализируются условия образования и преобразования глауконит-иллитовых минералов.

При рентгеновских исследованиях образцов ГСС использовался метод моделирования дифракционных картин, полученных от ориентированных и неориентированных препаратов растертых зерен, который позволил точно определять типы разных слоев, их содержание и характер чередования, степень трехмерной упорядоченности, параметры элементарной ячейки и другие особенности их несовершенных структур.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучались четыре образца из отложений венда и среднего рифея Учуро-Майского региона Восточной Сибири, а также четыре образца из нижнего рифея, отобранные на западном склоне

Анабарского поднятия Северной Сибири. Стратиграфическое положение образцов, характеристика глауконитсодержащих пород, описание методики выделения и исследования мономинальных фракций зерен приведены в работах [Ивановская и др., 2015; Зайцева и др., 2016, 2020 и др.].

Венд и средний рифей, Учуро-Майский регион. Образец 709 взят из прослоя песчаных доломитов в нижней части усть-юдомской свиты венда в толще хомогенных и водорослевых доломитов (Учуро-Майский район, р. Юдома).

Образцы 70/28, 70/23 и 70/19 отобраны на нескольких уровнях тоттинской свиты среднего рифея снизу вверх по разрезу Мокуйской скважины (МС) (Юдомо-Майский прогиб, р. Юдома), из тонкопереслаивающихся песчаников, алевролитов, аргиллитов и доломитов [Ивановская и др., 2015]. Микрофоссилии из глинистых пород [Семихатов и др., 1987] свидетельствуют о принадлежности рассматриваемых пород к тоттинской свите среднего рифея. Кроме того, о среднерифейском возрасте отложений также свидетельствуют К-Аг датировки, полученные по ГСС (обр. 70/23, 70/19) [Семихатов и др., 1987].

Нижний рифей, Анабарское поднятия. Образец 402/1 отобран из разреза усть-ильинской свиты нижнего рифея и происходит из глинистых песчано-алевролитовых пород с ровной и тонкой горизонтальной слоистостью, залегающих в 20–22 м выше основания усть-ильинской свиты (р. Котуйкан). В нижней и средней частях свиты обнаружены многочисленные микрофоссилии [Вейс, Воробьева, 1992; Вейс, Петров, 1994].

Выше по разрезу из базальных слоев нижней подсвиты юсмастакской свиты (р. Котуйкан) отобраны обр. 403 и 500, представленные светло-серыми крупно- и мелкозернистыми глауконитовыми песчаниками, залегающими ниже и выше глинисто-песчаного прослоя [Дриц и др., 2011]. В кровле нижней подсвиты юсмастакской свиты взят обр. 501 из прослоя тонкоплитчатых алевролитово-песчаных доломитов (р. Джогджо, бассейн р. Котуйкан). Этот прослой залегает без видимых следов размыва среди мощной толщи доломитов.

Строение разреза нижнерифейских отложений Анабарского поднятия, палеонтологические и изотопно-геохронологические данные детально рассматриваются в работах, в которых доказывается нижнерифейский возраст усть-ильинской, котуйканской и нижней подсвиты юсмастакской

свит [Зайцева и др., 2016, 2020, Горохов и др., 2022 и др.].

Рентгеновские исследования проведены с помощью дифрактометра D8 фирмы Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение). Дифракционные картины регистрировались в интервале углов от  $3.0^\circ$  до  $49.5^\circ 2\theta$  для ориентированных препаратов, и от  $16.0^\circ$  до  $64.0^\circ 2\theta$  для неориентированных порошковых препаратов растертых глобуль. Интенсивности измерялись дискретно с шагом  $0.05^\circ 2\theta$  и экспозицией 180 с. Методы выделения и исследования мономинеральных фракций глауконитовых зерен и методология моделирования экспериментальных дифрактограмм глауконитовых зерен детально рассмотрены ранее [Дриц и др., 1993, 2010, 2011, 2013].

## СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГСС

### *Катионный состав ГСС*

Кристаллохимические формулы слюдястых минералов рассчитывались на анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  по данным полных силикатных (обр. 709, 70/19, 501, 402/1), а также микрондольных анализов. Состав растертых глауконитовых зерен (навеска 100 мг) определялся также с помощью эмиссионной спектроскопии на спектрометре JY-48 (аналитик М.И. Кайков) без определения воды (обр. 70/28, 70/23, 500 и 403) (табл. 1, ан. 1–5, 7, 8, 10). В образцах 501 и 402/1, характеризующихся сложной смешанослойной структурой, расчет проводился на анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.24}$  и  $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.18}$  соответственно [Дриц и др., 2010, 2013].

Анализируя приведенные в табл. 1 кристаллохимические формулы, можно отметить, что ГСС по составу относятся к иллитам (обр. 70/28, 70/23, 70/19), Fe-иллитам (обр. 709, 403), Al-глауконитам (501, 500) и собственно глаукониту (обр. 402/1) ( $K_{\text{Al}} = 0.80\text{--}0.85, 0.61\text{--}0.65, 0.57\text{--}0.60$  и  $0.40$  соответственно); количество катионов K колеблется от 0.68 до 0.80 ф.е.; значения межслоевого заряда изменяются от 0.63 до 0.80.

Таким образом, изученные низкозарядные ГСС по составу образуют единый изоморфный ряд от иллита, через Fe-иллит и Al-глауконит к собственно глаукониту. Все образцы глауконит-иллитового ряда характеризуются повышенным содержанием катионов Mg ( $0.47\text{--}0.75$  ф.е.), а сумма октаэдрических катионов в структурных формулах составляет от 2.07 до 2.22 ф.е.

при анионном составе слюдястых слоев  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (см. табл. 1).

Для выяснения локализации в слюдястой структуре повышенного содержания катионов Mg, ранее С.И. Ципурским при изучении обр. 70/23 и 70/19 был проведен следующий эксперимент [Ивановская и др., 1989]. Образцы подвергли обработке в 1N растворе КОН с целью замещения катионов Na и Mg на катионы K (Ca после пересчета оказался целиком связанным с фосфатными и карбонатными минералами). Анализ растворов, отжатых на центрифуге от твердой фазы образцов, проводили на плазменном эмиссионном спектрометре JY-48 (аналитик И.Л. Симонов). В результате были получены следующие величины  $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}$ : для обр. 709 – 7 : 4, для обр. 70/23 – 9 : 2. В пересчете на межслоевые катионы Mg это составляет  $\sim 0.03\text{--}0.04$  ф.е. Таким образом, экспериментально было показано присутствие катионов Mg в межслоевых промежутках слюдястых образцов 709 и 70/23 (скорее всего в смектитовых) [Ивановская и др., 1989].

И.В. Николаева [1977, 1981] выяснила, что глауконитовые зерна из доломитов и гипсоносно-доломитовых пород характеризуются повышенным содержанием катионов Mg ( $0.55\text{--}1.03$  ф.е.), а наиболее магнезиальные образцы (Mg  $0.82\text{--}1.03$  ф.е.) автор назвала “булайинитами”. Подобные булайиниты с содержанием магния 0.83 ф.е. были обнаружены позднее в сульфатоносных глинисто-доломитовых отложениях Сибирской платформы [Вакуленко и др., 1991].

В монографии В.А. Дрица с соавторами [1993] показано, что образцы из коллекции И.В. Николаевой, называемые “булайинитами” характеризуются специфическими кристаллохимическими особенностями. Так, обр. Я-56-9 из гипсоносно-доломитовых пород Сибирской платформы характеризуется высоким содержанием MgO ( $0.94$  ф.е.), и в структурной формуле этого образца, рассчитанной на анионный состав  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , сумма октаэдрических катионов – 2.25. Это могло бы свидетельствовать о ди-триоктаэдрической природе 2 : 1 слоев в структуре обр. Я-56-9. При дальнейших исследованиях оказалось, что другие глаукониты И.В. Николаевой, происходящие из доломитов, представляют собой сложные смешанослойные образования, в структуре которых наряду с глауконитовыми и смектитовыми слоями присутствуют слои ди-триоктаэдрического хлорита [Дриц и др., 1993]. В частности, детальное изучение магнезиального смешанослойного минерала в обр. 501 из доломитов юсмастахской свиты нижнего рифея

Таблица 1. Кристаллохимические формулы образцов ГСС из верхнего протерозоя (ф.е.)

Номер анализа	Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см <sup>3</sup>	Катионы						$\frac{\text{VI Al}^{VI} + \text{VI Fe}^{3+}}{\text{VI Al}^{VI} + \text{VI Fe}^{3+}}$	Заряды		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$					
				Тетраэдрические			Октаэдрические				Межслоевые	Тетраэдрические		Октаэдрические				
				Si	Al	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg						$\Sigma_{\text{окт}}$	K	Na	Ca
Восточная Сибирь, вент и средний рифей																		
1	709	0.16–0.1	2.5–2.75	3.57	0.43	0.90	0.48	0.11	0.65	2.14	0.75	0.02	–	0.65	15.57	5.66	0.77	0.23
2	70/19*	0.4–0.2	2.65–2.75	3.73	0.27	0.98	0.17	0.27	0.75	2.17	0.80	–	0.01	0.85	15.73	5.49	0.82	1.59
3	70/23*	0.4–0.2	2.7–2.8	3.74	0.26	1.00	0.19	0.29	0.67	2.15	0.77	0.01	–	0.84	15.74	5.49	0.78	1.53
4	70/28	0.4–0.2	2.65–2.75	3.73	0.27	1.00	0.25	0.15	0.75	2.16	0.68	–	–	0.80	15.73	5.59	0.68	0.47
Северная Сибирь, нижний рифей																		
5	501* слюда + Sm + Chl	0.16–0.1	2.65–2.75	3.86	0.14	0.71	0.51	0.28	0.72	2.22	0.67	0.01	0.02	0.58	15.86	5.66	0.72	0.55
6	501 слюда	0.16–0.1	2.65–2.75	3.85	0.15	0.68	0.51	0.28	0.63	2.10	0.76	0.01	–	0.57	15.85	5.39	0.77	0.55
7	500	0.4–0.2	2.6–2.8	3.75	0.25	0.83	0.54	0.18	0.56	2.11	0.63	–	–	0.60	15.75	5.59	0.63	0.33
8	403	0.4–0.2	2.4–2.45	3.75	0.25	0.83	0.55	0.20	0.51	2.08	0.68	–	–	0.61	15.75	5.56	0.68	0.36
9	402/1 слюда + Sm + Chl	0.4–0.315	2.75–2.8	3.80	0.20	0.53	0.79	0.30	0.51	2.13	0.72	0.04	0.01	0.40	15.80	5.46	0.77	0.35
10	402/1 слюда	0.4–0.315	2.75–2.8	3.80	0.20	0.52	0.78	0.28	0.47	2.07	0.80	–	–	0.40	15.80	5.40	0.80	0.36

Примечание. Прочерк – нет данных, \* – формулы с уточненным отношением  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  по мессбауэровским данным [Ивановская и др., 2015], обр. 501 и 402/1 (анализы 5, 9) представляют собой сложную смешанослойную структуру, в которой неупорядоченно чередуются слюдистые, смектитовые (Sm) и хлоритовые (Chl) слои. Формулы в ан. 1–4, 6–8 и 10 рассчитаны на анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , в ан. 5 – на анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,24}$ , в ан. 9 – на анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,18}$  [Дриц и др., 2010, 2013].

Анабарского поднятия (коллекция Т.А. Ивановской), показало, что он как раз представляет собой подобное сложное смешанослойное образование [Дриц и др., 2010].

Из восьми образцов ГСС с повышенным содержанием катионов Mg из отложений верхнего протерозоя Северной и Восточной Сибири детально изучались только обр. 501 и 402/1.

**Образец 501.** При детальном исследовании ГСС этого образца (полный силикатный анализ, микронзондовый анализ, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, моделирование дифракционных картин) выяснилось, что ГСС характеризуется сложной кристаллохимической и структурной гетерогенностью [Дриц и др., 2010]. В частности, в структуре минерала присутствуют не только слюдистые (90%) и смектитовые (6%) слои, но и ди-триоктаэдрические хлоритовые (4%) слои. После вычитания последних двух компонентов из общего состава смешанослойного минерала, у слюдистых слоев несколько изменились кристаллохимические особенности. В табл. 1 (ан. 5 и 6) представлены две кристаллохимические формулы Al-глауконита: первая – общая (слюда + смектит + хлорит), во второй приведен состав преобладающей слюдистой составляющей – Al-глауконита ( $K_{Al} = 0.57$ ). Как видно, в общей формуле содержание октаэдрических катионов Mg выше, чем в собственно слюдистой компоненте (0.72 и 0.62 ф.е.), но и в ней оно остается достаточно высоким. Однако сумма октаэдрических катионов уменьшается только до 2.10 ф.е., то есть не становится близкой к 2.00 ф.е., а количество межслоевых катионов K увеличивается от 0.67 до 0.76 ф.е. Таким образом, после вычитания компонентов смектита и ди-триоктаэдрического хлорита из общей формулы, кристаллохимическая формула слюдистой компоненты несколько меняется, но в целом катионные составы остаются близкими – это Al-глауконит ( $K_{Al} = 0.57$ ) с повышенным содержанием катионов Mg (0.63 ф.е.) и суммой октаэдрических катионов >2.00 ф.е. Моделирование дифрактограммы неориентированного препарата показало, что октаэдры слюдистых 2 : 1 слоев имеют 75% транс-вакансий, 15% цис-вакансий и 10% триоктаэдрических кластеров, где ближайшие катионы занимают все три доступные октаэдрические позиции элементарной ячейки. Таким образом, повышенное содержание катионов Mg в этом образце связано как с присутствием в смешанослойной структуре дитриоктаэдрических хлоритовых слоев, так и триоктаэдрических кластеров в 2 : 1 слоях.

**Образец 402/1** также изучался детально, включая анализ микрогетерогенности слюдистых минералов в плотностной фракции 2.75–2.8 г/см<sup>3</sup> (размер зерен 0.4–0.315 мм) [Дриц и др., 2013]. Эта характеристика образца здесь не рассматривается. Отметим лишь кратко его структурно-кристаллохимические особенности. В структуре глауконита обр. 402/1 ( $K_{Al} = 0.40$ ) также, как и в Al-глауконите обр. 501, присутствуют слюдистые (90%), смектитовые (7%) и дитриоктаэдрические хлоритовые (3%) слои. Для обр. 402/1 также, как и для обр. 501, представлены две кристаллохимические формулы, первая – это общий состав смешанослойного образования, рассчитанный на  $O_{10}(OH)_{2.18}$  с учетом 3% дитриоктаэдрических хлоритовых слоев с анионным составом  $O_{10}(OH)_8$ ; вторая формула характеризует состав слюдистых слоев глауконита, рассчитанный на  $O_{10}(OH)_2$  (см. табл. 1, ан. 9, 10). Как видно, для обр. 402/1 обе кристаллохимические формулы также близки по составу, а содержание катионов Mg после вычитания смектитового и хлоритового компонентов слегка уменьшилось (с 0.51 до 0.47 ф.е.). Вместе с тем вновь можно отметить, что сумма октаэдрических катионов до и после вычитания уменьшилась с 2.13 до 2.07 ф.е., но осталась >2.00 ф.е. (см. табл. 1). Этот результат еще раз подтверждает, что избыточное содержание катионов Mg в слюдистых 2 : 1 слоях образует триоктаэдрические кластеры.

Следует отметить, что химические составы ГСС в обр. 403 и 500, отобранных в базальных слоях нижней подсвиты юсмастахской свиты, ранее анализировались в полированных шлифах по точкам вместе с цементной массой, сложенной микрокристаллами корренсит-хлоритов [Дриц и др., 2011]. Составы ГСС этих образцов, представленных Al-глауконитом и Fe-иллитом, характеризуются относительно повышенным содержанием катионов Mg (0.56, 0.51 ф.е.) при сумме октаэдрических катионов равной 2.11 и 2.08 ф.е. (см. табл. 1, ан. 7, 8), а среди корренсит-хлоритов, изученных одновременно с ГСС, преобладают Mg-разновидности.

#### *Рентгеновские характеристики ГСС*

Рентгеновское изучение глауконит-иллитовых минералов подразумевает получение и анализ дифрактограмм от ориентированных и неориентированных препаратов с целью установить состав, строение, способы чередования и характер взаимного наложения слюдистых слоев с учетом всех возможных нарушений и дефектов в их слоистой структуре. Наиболее объективным

и информативным является подход, состоящий в моделировании дифракционных картин, при котором экспериментальные дифрактограммы сравниваются с рассчитанными не только по положению и интенсивности рефлексов, но и по их профилю. Близкое соответствие рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин является веским аргументом в пользу предположения о соответствии структурной модели параметрам реальной структуры.

Для реализации этого подхода в случае ориентированных препаратов предпочтение отдается образцам, насыщенным этиленгликолем, поскольку такая обработка обеспечивает отсутствие зависимости высот разбухающих слоев от типа обменных катионов и количества молекул воды в межслоях. При этом в структурной модели слоистого минерала должны быть заданы: вероятности, характеризующие содержание и способ чередования слоев разных типов в смешанослойной структуре; катионный состав, высота и z-координаты атомов для каждого типа слоя; среднее и общее число слоев в кристаллах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999; Sakharov, Lanson, 2013]. В случае неориентированных препаратов задаются: параметры элементарной ячейки и координаты атомов слоистого слоя; катионный состав 2 : 1 слоя и межслоя; величина межслоевого смещения (для каждого типа повернутого слоя); вероятности, определяющие количество типов дефектов упаковки и характер распределения этих дефектов в кристаллах; размеры и форма областей когерентного рассеяния в базальной плоскости слоев, а также среднее и общее число слоев в кристаллитах [Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993].

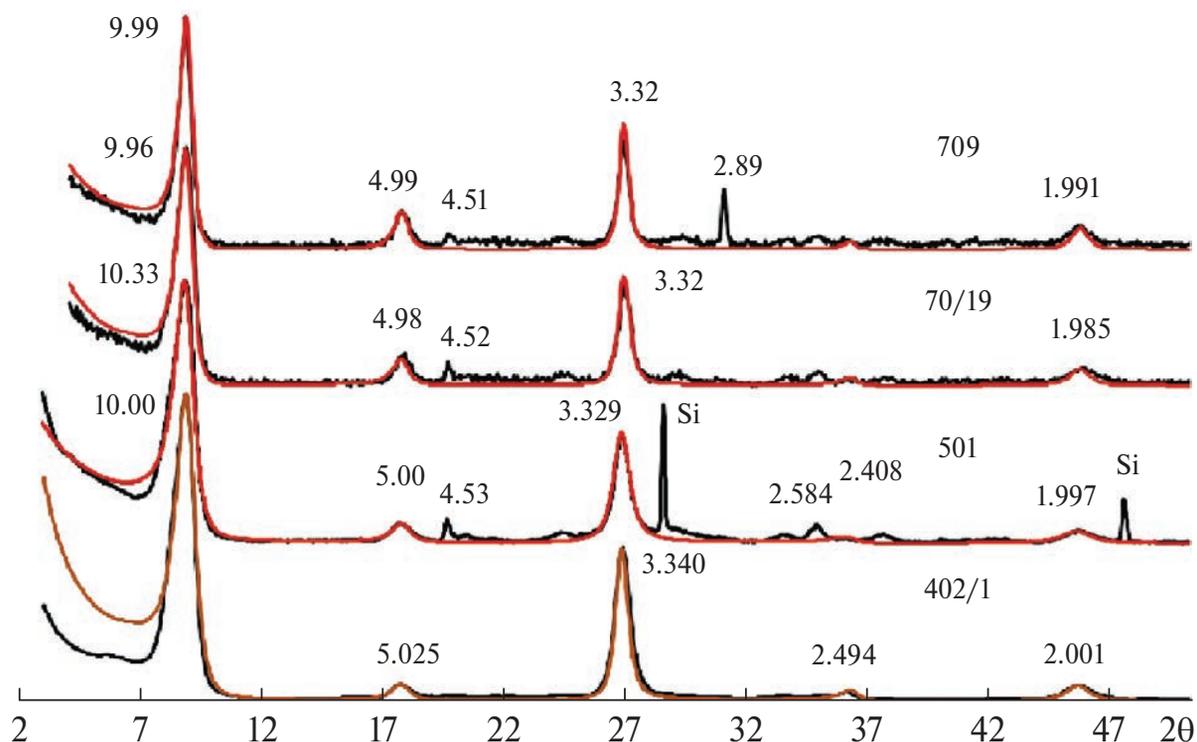
Дифракционные картины от ориентированных препаратов. Большинство изученных ГСС верхнего протерозоя (обр. 709, 70/19, 70/23, 70/28, 500, 403) за исключением обр. 501 и 402/1, по результатам рентгеновского изучения ориентированных препаратов, проведенного разными методическими подходами, оказались очень близкими в отношении особенностей их смешанослойной структуры (табл. 2). Согласно результатам моделирования дифракционных картин от насыщенных этиленгликолем препаратов, проведенного как в данной работе (обр. 709, 70/19), так и ранее (обр. 500 и 403) [Дриц и др., 2011] (рис. 1, см. табл. 2), изученные образцы содержат в качестве разбухающих слоев только 16.85Å-сметитовые слои и не имеют высокозарядных сметитовых или вермикулитовых слоев,

**Таблица 2.** Структурные характеристики ГСС из верхнепротерозойских отложений Северной и Восточной Сибири

Номер анализа	Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см <sup>3</sup>	Разбухающие слои, %, Å		Слоистые слои, c sin β, Å	Фактор R	d(060), Å	Параметр b, Å	Межслоевое смещение c cos β/a
				Sm~	Ch					
1	709	0.16–0.1	2.5–2.75	Sm~	5 (16.85)	9.96	0	~1.503	9.018	-0.379
2	70/19	0.4–0.2	2.65–2.75		5 (16.85)	9.95	0	1.509	9.054	-0.353
3	70/23	0.4–0.2	2.7–2.8	5–10	–	–	–	~1.508	9.048	-0.356
4	70/28	0.4–0.2	2.65–2.75	5–10	–	–	–	~1.508	9.048	-0.347
5	501*	0.16–0.1	2.65–2.75		6 (16.85)	9.98	0	1.510	9.060	-0.353
6	500	0.4–0.2	2.6–2.8		4 (16.85)	9.98	0	1.510	9.060	–
7	403	0.4–0.2	2.4–2.45		6 (16.85)	9.93	0	1.507	9.042	–
8	402/1*	0.4–0.315	2.75–2.8		7 (16.85)	10.00	0	1.512	9.074	-0.366

Примечание. Прочерк – нет данных, \* – обр. 501 и 402/1 представляют собой смешанослойную структуру, в которой неупорядоченно чередуются слоистые, сметитовые и хлоритовые слои.

Краткие обозначения: Sm~ – приблизительное содержание разбухающих слоев, рассчитанное по [Омельяненко и др. 1982]; Sm и Ch – содержание сметитовых и хлоритовых слоев. Приблизительные определения содержания разбухающих слоев (ан. 3, 4) и параметры b (по электронографическим данным) (ан. 1, 3, 4) взяты из работы [Ивановская и др., 1989].



**Рис. 1.** Экспериментальные дифрактограммы (черные линии) образцов, полученные от ориентированных препаратов, насыщенных этиленгликолем, сравниваются с дифракционными картинами (красные линии), рассчитанными для моделей смешанослойных структур (пояснения в тексте).

которые разбухают только до  $12.9 \text{ \AA} - 13.5 \text{ \AA}$ . По этим же данным, содержание разбухающих слоев составляет 4–7%. Неразбухающие слюдистые слои имеют среднюю высоту ( $c \sin \beta$ ), равную  $9.93 \text{ \AA} - 10.00 \text{ \AA}$ , что, по-видимому, обусловлено разным составом их 2 : 1 слоев и межслоев. Кроме того, все смешанослойные структуры этих образцов характеризуются неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев, то есть фактором  $R = 0$  (см. табл. 2). Приближенные параметры смешанослойной структуры для обр. 70/23 и 70/28 полученные ранее с помощью графического метода [Омельяненко и др., 1982], также оказались близкими к соответствующим структурным характеристикам протерозойских образцов, для которых проводилось моделирование их дифрактограмм (см. табл. 2).

Образцы ГСС 501 и 402/1, для которых было проведено детальное структурное изучение [Дриц и др., 2010, 2013], отличаются от всех описанных выше образцов ГСС тем, что в их смешанослойной структуре помимо неразбухающих слюдистых и разбухающих смектитовых слоев встречаются ди-триоктаэдрические  $14 \text{ \AA}$ -хлоритовые

слои (4% и 3% соответственно, см. табл. 2, рис. 1). При этом характерно, что содержание разбухающих  $16.85 \text{ \AA}$ -смектитовых слоев, равное 6% и 7% соответственно, почти совпадает с концентрацией таких же слоев в смешанослойных структурах обр. 709, 70/19, 70/23, 70/28, 500 и 403. Более того чередование неразбухающих и разбухающих слоев в обеих смешанослойных структурах обр. 501 и 402/1 характеризуется фактором  $R = 0$ , аналогичным неупорядоченному распределению слюдистых и смектитовых слоев в структурах других изученных образцов ГСС (см. табл. 2).

Дифракционные картины от неориентированных препаратов ГСС. Качественный анализ порошковых дифрактограмм, основанный на работе [Дриц и др., 1993], показал, что все образцы исследованных ГСС представлены слюдами типичной модификации 1М с дефектной структурой. Для большинства образцов величина параметра  $b$  слюдистых минералов оказалась сравнительно близкой и изменялась в пределах от  $9.042$  до  $9.060 \text{ \AA}$ , за исключением обр. 709 и обр. 402/1, для которых  $b = 9.018 \text{ \AA}$  и  $b = 9.074 \text{ \AA}$  соответственно (см. табл. 2, ан. 1 и 8).

Разная степень дефектной слюистой структуры образцов проявляется на порошковых дифрактограммах, главным образом, в относительной интенсивности, ширине и разрешении отражений с индексами  $\bar{1}12$ ,  $112$ ,  $\bar{1}11$  и  $021$  (рис. 2) и связана с дефектами упаковки, обусловленными вращением слюистых слоев на углы кратные  $n60^\circ$  [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993].

В то же время предполагается [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993], что позиции рефлексов  $\bar{1}12$  и  $112$  не очень сильно зависят от степени дефектности образцов и, поэтому, их можно использовать вместе со значениями  $d(001) = c \sin \beta$  и  $b = 6d(060)$  для расчета величины межслоевого смещения  $c \cos \beta / a$  в 1М слюистой структуре, а в конечном счете и для определения всех остальных параметров элементарной ячейки, то есть  $a$ ,  $c$  и  $\beta$ . Для изученных образцов значения  $c \cos \beta / a$ , рассчитанные по этой методике, варьируют в пределах 0.347–0.379 (см. табл. 2).

Вместе с тем количественные оценки разной степени дефектности образцов возможны только путем моделирования рентгеновских порошковых дифракционных картин. Поскольку дифракционные картины от неориентированных препаратов

были получены в разное время и с разным качеством, моделирование дифрактограмм оказалось возможным только для обр. 70/19, 501 и 402/1. Задача определения дефектов упаковки в структуре слюистого минерала методом моделирования сводится, главным образом, к определению вероятностей встречаемости слюистых слоев с той или иной азимутальной ориентацией и вероятностей характеризующих их распределение в пределах кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Параллельно с этим могут уточняться все остальные структурные параметры.

Наиболее простая модель дефектной структуры получилась для обр. 402/1. В этой модели кристаллы ГСС сложены из большого числа слюистых слоев с одинаковой азимутальной ориентацией, образующих фрагменты (блоки) поли типа 1М, которые случайным образом чередуются со слюистыми слоями, повернутыми относительно этой преимущественной ориентации на углы кратные  $n60^\circ$ . Вероятности встречаемости слоев с разной азимутальной ориентацией равны:  $W_0 = 0.75$ ,  $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.05$ . Таким образом, можно говорить, что дефекты упаковки в этом образце встречаются с равной вероятностью и распределены в структуре случайным

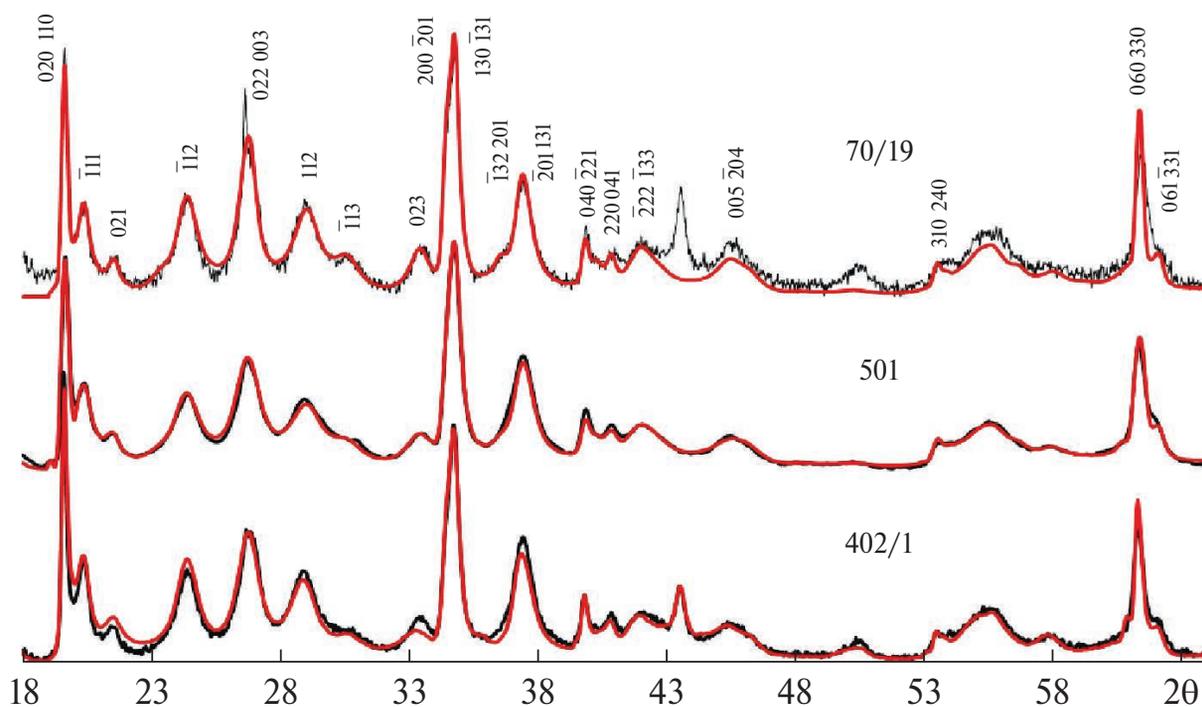


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы (черные линии) образцов, полученные от неориентированных порошковых препаратов, сравниваются с дифракционными картинами (красные линии), рассчитанными для моделей слюистых структур, содержащих дефекты упаковки (пояснения в тексте).

образом. Для обр. 501 и 70/19 наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин было достигнуто для модели, в которой вероятности слоев с преимущественной азимутальной ориентацией тоже составляли  $W_0 = 0.77$  и  $W_0 = 0.75$  соответственно. Однако, если в обр. 402/1 вероятности слоев, повернутых на  $\pm 60^\circ$  относительно неповернутых слоев, были одинаковыми, то для обр. 501 и 70/19 они оказались различными. Главная особенность модели состояла в том, что среди трех возможных поворотов на углы  $+60^\circ$ ,  $-60^\circ$  ( $300^\circ$ ) и  $180^\circ$  реализуется только один – поворот на  $180^\circ$ , причем вероятность нахождения этих слоев равнялась  $W_{180} = 0.15$  для обоих образцов. Следует отметить, что подобное предпочтение азимутальной ориентации слюдястых слоев наблюдается в структуре селадонитов [Kogure et al., 2007]. Слои, повернутые на  $+120^\circ$  и  $-120^\circ$  ( $240^\circ$ ) имели одинаковую вероятность  $W_{120} = W_{240}$ , равную 0.04 для обр. 501 и 0.05 для обр. 70/19 соответственно. Фактически модель дефектной структуры для обоих образцов была одинаковой. Можно говорить, что дефекты упаковки в структуре этих двух образцов встречаются случайным образом, но вероятности их появления существенно различаются.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Относительная величина смещения слоев в дефектной слюдястой структуре*

Смещение слоев относительно друг друга в периодических 1М слюдах определяется проекцией оси  $c$  на плоскость  $ab$  и равняется  $c \cos \beta / a$ . В Al-богатых 1М слюдах с транс-вакантными октаэдрами в 2 : 1 слоях относительная величина межслоевого смещения  $c \cos \beta / a$  изменяется от  $-0.385$  до  $-0.400$  в зависимости от катионного состава 2 : 1 слоев [Bailey, 1984; Brigatti, Guggenheim, 2002; Дриц и др., 1993]. Вместе с тем увеличение содержания октаэдрического Mg и Fe приводит к тому, что абсолютная величина смещения  $|c \cos \beta / a|$  уменьшается [Drits et al., 2006; Zviagina et al., 2015, 2017].

Нахождение точных значений  $c \cos \beta / a$  в 1М слюдястых образцах на основе уточнения параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов часто бывает затруднено из-за присутствия в структуре этих минералов дефектов упаковки. Поэтому приближенные значения  $c \cos \beta / a$ , как правило, определяют, используя межплоскостные расстояния  $d(\bar{1}12)$  и  $d(112)$  и значения  $d(001) = c \sin \beta$  и  $b = 6d(060)$  [Sakharov et al.,

1990; Дриц и др., 1993], полагая, что позиции рефлексов  $\bar{1}12$  и  $112$  не сильно зависят от типа и содержания дефектов. В частности, в глауконитовых образцах структура слюдястых минералов всегда является транс-вакантной, а дефекты упаковки обусловлены случайными поворотами слоев на углы кратные  $\pm 60^\circ$  [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993]. Более того, в пределах индивидуальных кристаллов слои разных типов распределяются таким образом, что преимущественно встречаются 1М структурные блоки, в которых слои имеют одинаковую азимутальную ориентацию, а слоевые фрагменты с разной азимутальной ориентацией слоев имеют значительно более низкие и, как правило, одинаковые вероятности встречаемости. Именно по этой последней причине позиции  $\bar{1}12$  и  $112$  отражений слабо зависят от концентрации дефектов в структуре и определяются главным образом упаковкой слоев в 1М блоках, то есть величиной межслоевого смещения  $c \cos \beta / a$ , а также высотой слоев,  $c \sin \beta$ , и параметром  $b$ .

Как было показано выше, существенно иное распределение дефектов упаковки имеет место в структуре глауконитовых обр. 70/19 и обр. 501 с повышенным содержанием катионов Mg. Детальные исследования показали, что в слюдястой структуре этих образцов реализуется необычная тенденция в чередовании слоев с разной азимутальной ориентацией. Во-первых, отсутствуют слои, повернутые на  $+60^\circ$  и  $-60^\circ$  относительно слоев с нулевой азимутальной ориентацией, образующих 1М доминирующие структурные блоки. Во-вторых, среди оставшихся слоевых ориентировок наиболее часто встречаются слои, повернутые на  $180^\circ$ , тогда как повороты на  $+120^\circ$  и  $-120^\circ$  распространены менее значительно и имеют равные вероятности встречаемости. Для обоих образцов моделирование выявило почти одинаковые вероятности встречаемости разнотипных слоев:  $W_0 = 0.77$ ,  $W_{180} = 0.15$ ,  $W_{120} = W_{240} = 0.04$  для обр. 501 и  $W_0 = 0.75$ ,  $W_{180} = 0.15$ ,  $W_{120} = W_{240} = 0.05$  для обр. 70/19. По-видимому, это обстоятельство привело к одинаковому значению  $c \cos \beta / a = -0.353$  для обеих структур несмотря на то, что соответствующие высоты их слюдястых слоев,  $9.98 \text{ \AA}$  и  $9.96 \text{ \AA}$ , а также параметры  $b$ ,  $9.059 \text{ \AA}$  и  $9.054 \text{ \AA}$ , различаются (см. табл. 2). Однако, если рассчитать значения  $c \cos \beta / a$  на основании экспериментальных межплоскостных расстояний  $d(\bar{1}12)$  и  $d(112)$ , равных  $3.642 \text{ \AA}$  и  $3.081 \text{ \AA}$  для обр. 501 и  $3.645 \text{ \AA}$  и  $3.077 \text{ \AA}$  для обр. 70/19, то величина межслоевого смещения будет равна  $-0.373$  и  $-0.376$  соответственно и существенно

отличаться от значения  $-0.353$ , найденного методом моделирования. Этот результат свидетельствует о том, что позиции отражений  $\bar{1}12$  и  $112$  при данной концентрации дефектов в структуре сильно зависят от способа распределения дефектных слоев, то есть вероятностей слоев, повернутых относительно нулевой азимутальной ориентации.

Чтобы более наглядно визуализировать этот эффект на рис. 3 показаны фрагменты двух дифрактограмм, рассчитанных для структурных моделей, в которых все параметры слюдяных слоев, включая координаты атомов и размеры кристаллитов, задавались одинаковыми, а вероятности встречаемости слоев с разной азимутальной ориентацией были равны  $W_0 = 0.77$ ,  $W_{180} = 0.15$ ,  $W_{120} = W_{240} = 0.04$  для кривой черного цвета (~ как у обр. 501 и 70/19) и  $W_0 = 0.77$ ,  $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.046$  для кривой красного цвета (~ как у обр. 402/1). Видно, что позиции рефлексов  $\bar{1}12$  и  $112$  у двух разных моделей резко различаются. Причем с отклонением от равной вероятности встречаемости повернутых слоев позиции рефлексов  $\bar{1}12$  и  $112$  смещаются в разные стороны (см. рис. 3, черная кривая). Следовательно, для таких дефектных структур значения  $c\cos\beta/a$ , найденные с помощью метода, описанного в работах [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993], будут значительно отличаться от значений,

полученных с помощью метода моделирования дифракционных картин.

Если воспользоваться уравнением, связывающим значения  $c\cos\beta/a$  и состав октаэдров слюдяных слоев [Zviagina et al., 2017]:

$$c\cos\beta/a = -0.384 + 0.256(\text{Mg} - 0.447)^2 + 0.009(\text{Fe}^{3+} - 0.397)^2 + 0.467(\text{Fe}^{2+} - 0.151)^2, \quad (1)$$

то для обр. 501 (см. табл. 1, 2) полученная величина  $c\cos\beta/a = -0.368$  близка к  $-0.373$ , рассчитанной по экспериментальным значениям  $d(\bar{1}12)$ ,  $d(112)$ ,  $d(001)$  и  $d(060)$ . Однако, как было показано выше, реальная величина смещения слоев в слюдяной структуре этого образца существенно ниже и равна  $-0.353$ . Поскольку приведенное уравнение (1) было получено для слюдяных минералов разного состава, структуры которых практически не содержали дефектов упаковки, то очевидно, что значения  $c\cos\beta/a$ , найденные с его помощью будут верны только для бездефектных структур или структур, в которых дефекты упаковки, связанные с поворотами слоев на  $\pm 60^\circ$ , встречаются с равной вероятностью. То же самое справедливо и для метода [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993]. Для дефектных слюд, в структуре которых повернутые слои встречаются с существенно разной вероятностью, применение уравнения (1) [Zviagina et al., 2017] или метода, описанного в работах [Sakharov et al., 1990; Дриц

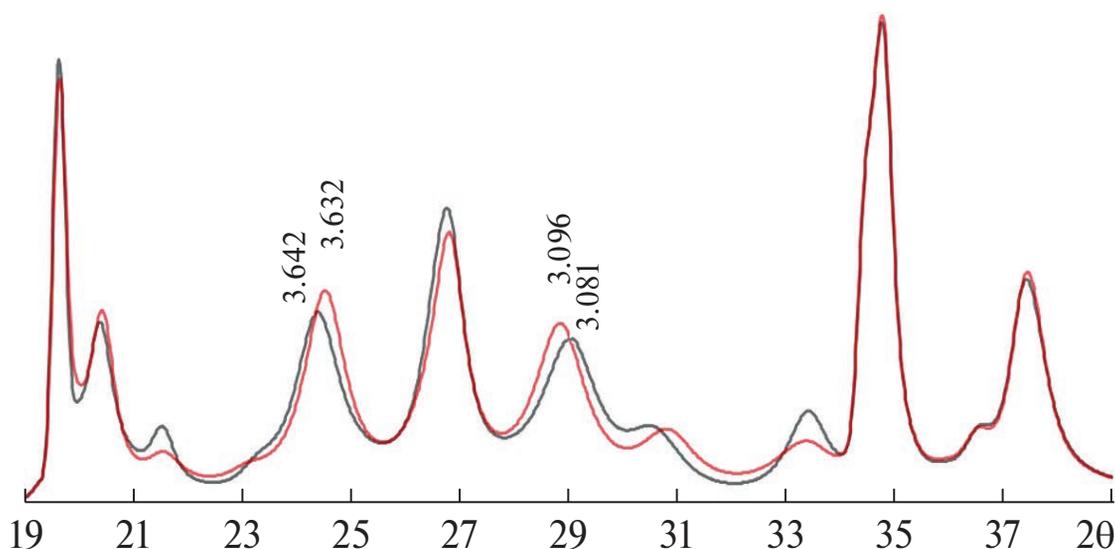


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм, рассчитанных для моделей дефектных слюдяных структур при  $W_0 = 0.77$ ,  $W_{180} = 0.15$ ,  $W_{120} = W_{240} = 0.04$  (черная кривая) и  $W_0 = 0.77$ ,  $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.046$  (красная кривая).

и др., 1993] будет давать неверные значения  $\text{scos}\beta/\alpha$ . Поэтому более надежный способ для определения этого параметра – моделирование дифракционных картин.

*Условия образования ГСС  
с повышенным содержанием Mg*

Как отмечалось выше, в верхнепротерозойских отложениях изученные ГСС глауконит-иллитового ряда ( $K_{Al} = 0.40–0.85$ ) характеризуются повышенным содержанием катионов Mg (0.47–0.75 ф.е.) в октаэдрических позициях 2 : 1 слоев (см. табл. 1). Обсудим возможные причины повышенной магнезиальности верхнепротерозойских ГСС глауконит-иллитового ряда.

Восточная Сибирь, венд и средний рифей. Повышенная магнезиальность Fe-иллита обр. 709 ( $K_{Al} = 0.65$ , Mg = 0.75 ф.е., содержание разбухающих смектитовых слоев – 5%) из доломитов устьюдомской свиты может быть связана с условиями образования глобуль на ранней стадии диагенеза в доломитовом осадке, содержащем небольшое количество терригенной примеси (кварц, K-полевые шпаты, биотит и др.) и достаточное количество органического вещества (ОВ), о чем свидетельствуют присутствующие в разрезе устьюдомской свиты водорослевые строматолиты и онколиты. В полном силикатном анализе также фиксируется  $C_{орг}$  (ОВ).

Глауконитсодержащие породы (обр. 70/28, 70/23 и 70/19), отобранные из керна Мокуйской скважины на трех стратиграфических уровнях тоттинской свиты (интервал отбора ~105 м), представляют собой тонкопереслаивающиеся песчаники, доломиты и аргиллиты. Во всех типах пород в разных количествах встречаются крупные (0.63–0.2 мм) голубовато-зеленые зерна, представленные иллитами ( $K_{Al} = 0.80–0.85$ ), для которых характерны повышенные содержания катионов Mg (0.67–0.75 ф.е.) и присутствие от 5 до 10% разбухающих смектитовых слоев (см. табл. 1, 2). В бассейне седиментации, который нельзя охарактеризовать в связи с перерывами в отборе керна, можно отметить лишь следующее. В ходе глауконитообразования, обстановки осадконакопления, характеризовались несколько различными условиями (глубина, pH, соленость и др.), но все они на ранней стадии диагенеза были благоприятны для формирования глобуль, когда в осадках возникали и (или) существовали восстановительные условия при повышенных концентрациях Mg в поровых водах. Об этом свидетельствуют присутствующие в доломитовых прослоях строматолиты и микрофитолиты, а в аргиллитах

и глинистых алевролитах – органостенные микрофоссилии крупного размера. В переслаивающихся с доломитами песчано-глинистых породах тоже присутствуют глобули иллита, в структуре которого (так же, как в ГСС обр. 501) мессбауэровские исследования выявили довольно значительные количества катионов  $Fe^{2+}$  – 0.27–0.28 ф.е. (см. табл. 2, ан. 2, 3 и 5). Как известно, с увеличением интенсивности восстановительных процессов возрастает степень насыщения иловой воды катионами  $Fe^{2+}$  и Mg [Николаева, 1977].

Северная Сибирь, нижний рифей. Доломиты юсмастакской свиты являются первичными хемогенными мелководными образованиями, часто характеризуются микрослоистостью микробиального происхождения, присутствием трещин усыхания, знаков ряби, строматолитов, микрофитолитов, а также наличием линз и прослоев раннедиагенетических кремней с остатками микроорганизмов [Bartley et al., 2000; Сергеев, 2006 и др.]. Как известно, для обстановок накопления доломитового осадка характерны высокие значения отношения Mg/Ca, pH около 9 в водах, повышенные соленость, температура и др. [Справочник ..., 1983 и др.].

Первичное осадочно-хемогенное происхождение доломита доказывается также образованием магнезиальных ГСС в отложениях верхней и нижней частей нижней подсвиты юсмастакской свиты. Кроме того, в основании нижней подсвиты в песчано-глинистых отложениях формировались корренсит-хлориты, среди которых преобладали Mg-разновидности. Рассмотрим образование и преобразование зерен глауконит-иллитового состава на разных стратиграфических уровнях разреза нижней подсвиты.

В кровле нижней подсвиты юсмастакской свиты, как отмечалось выше, в доломитах с небольшой примесью терригенных зерен наиболее изучен смешанослойный Al-глауконит (обр. 501) с повышенным содержанием катионов Mg (0.72 ф.е.). В структуре этого образца фиксируется гетерогенный состав слоев (Al-глауконитовых – 90%, смектитовых – 6% и ди-триоктаэдрических хлоритовых – 4%) (см. табл. 2, ан. 5, 6). Такая гетерогенность является первичной и связана с условиями роста глобуль Al-глауконита ( $K_{Al} = 0.58$ ) в неравновесных условиях мелководного бассейна на восстановительной стадии раннего диагенеза в полулитифицированном доломитовом осадке с высокой концентрацией катионов Mg. Необходимое для роста глобуль ОВ присутствовало в юсмастакском доломитовом бассейне, о чем свидетельствует формирование

водорослевых доломитов и микрофитолитов. ОВ также фиксируется при микрозондовых исследованиях породы, а также при анализах состава глауконитовых глобуль, в которых ОВ отмечается по химическим и ИК-спекроскопическим данным [Дриц и др., 2010].

В основании нижней подсвиты юсмастахской свиты среди мощной толщи нижележащих доломитов котуйканской свиты и вышележащих доломитов юсмастахской свиты залегают глауконитовые песчано-глинистые породы (обр. 403 и 500), которые содержат Al-глауконит и Fe-иллит ( $K_{Al} = 0.60, 0.61$ ) с повышенным содержанием катионов Mg (0.51, 0.56 ф.е.): количества разбухающих смектитовых слоев 4 и 6% соответственно (см. табл. 1, 2), а в глинистой составляющей – смешанослойные корренсит-хлориты, среди которых преобладают Mg разновидности. Глауконитовые зерна формировались в песчано-глинистых осадках на стадии начального диагенеза в слабо восстановительных условиях. На восстановительном этапе позднего диагенеза при достаточно высокой концентрации катионов Mg и  $Fe^{2+}$  в поровых растворах происходило частичное растворение глобуль и замещение их по краям и в центральных частях микрокристаллами корренсита, а трансформация корренситов в смешанослойные Mg- и Mg-Fe-корренсит-хлориты происходила позднее, по-видимому, на стадии глубинного катагенеза [Дриц и др., 2011; Kogure et al., 2013].

Таким образом, в отложениях нижней подсвиты юсмастахской свиты повышенная магнезиальность ГСС первична и обусловлена особенностями образования глобулярных и тонкодисперсных слоистых силикатов в восстановительных условиях доломитового бассейна на стадии диагенеза, а в корренсит-хлоритах – и на стадии глубинного катагенеза.

Усть-ильинская свита в разрезах сложена глауконитовыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, а также их переходными разновидностями. Нижняя часть свиты – это переслаивание аргиллитов, алевролитов и песчаников, с прослоями гравелитов в основании свиты и прослоями строматолитовых доломитов в верхней части разреза, которые переходят в вышележащие строматолитовые доломиты котуйканской свиты. В терригенно-глинистых отложениях свиты повсеместно встречаются глауконитовые зерна.

Нижняя часть усть-ильинской свиты интерпретируется как отложения начальной стадии морской трансгрессии, накопившиеся на среднем шельфе с последовавшим в дальнейшем

углублением бассейна. Она накапливалась в мелководном морском бассейне с более высокой гидродинамической активностью, чем вышележащие отложения, которые сформировались ниже базиса действия штормовых волн в более спокойных, удаленных от берега глубоководных частях шельфа [Петров, Вейс, 1994; Вейс и др., 2001; Сергеев и др., 2006].

Именно в спокойных гидродинамических условиях в верхнем слое глинисто-алевритовых осадков – зоне начального диагенеза – формировались зерна ГСС, изученные в обр. 402/1, голубовато-зеленого цвета, преимущественно крупного размера и высокой плотности (0.4–0.315 мм, 2.75–2.8 г/см<sup>3</sup>). Эти зерна сложены собственно глауконитами ( $K_{Al} = 0.40$ ) с повышенным содержанием катионов Mg = 0.51 (см. табл. 1, 2). В осадках протекали восстановительные процессы, о чем свидетельствуют довольно значительное количество катионов  $Fe^{2+}$  (0.30 ф.е.) в структуре глауконита, а также присутствие органостенных микрофоссилий [Вейс, Воробьева, 1992; Петров, Вейс, 1994; Вейс и др., 2001]. Иногда микрофоссилии сохранялись и в глауконитовых зернах. Как отмечалось выше, по данным И.В. Николаевой [1977], с увеличением интенсивности восстановительных процессов возрастает степень насыщения иловой воды не только катионами  $Fe^{2+}$ , но и Mg. Здесь же необходимо отметить, что впервые собственно глаукониты обнаружены Т.А. Ивановской именно в песчано-глинистых отложениях средней части усть-ильинской свиты; ранее типичный глауконит не отмечался в докембрийских отложениях и считалось, что в них развиты только его алюминиевые разновидности [Ивановская и др., 1989; Николаева 1977, 1981].

Таким образом, ГСС глауконит-иллитового ряда с повышенным содержанием катионов Mg в верхнепротерозойских отложениях могли накапливаться как в доломитах, так и в песчано-глинистых отложениях. В этих случаях в зоне диагенеза в осадках разного литологического типа создавались благоприятные условия для глауконитообразования, при которых редукционные процессы происходили при высоких концентрациях Mg в иловых водах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Песчано-глинистые и доломитовые породы Восточной и Северной Сибири на разных стратиграфических уровнях разрезов верхнего протерозоя (венд, средний и нижний рифей) содержат ГСС. Среди этих диоктаэдрических 2 : 1

слоистых силикатов наблюдаются широкие вариации изоморфных замещений октаэдрических катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al и Mg, что позволяет выделить среди них по степени алюминиевости непрерывный изоморфный ряд от иллита, через Fe-иллит и Al-глауконит к собственно глаукониту ( $K_{\text{Al}} = 0.80-0.85$ ,  $0.61-0.65$ ,  $0.57-0.60$  и  $0.40$  соответственно). В каждой из этих слюдяных разновидностей наблюдается повышенное содержание катионов Mg ( $0.47-0.75$  ф.е.).

Для разреза нижней подбиты юсмастакской свиты впервые приводится сводка данных по ди- и триоктаэдрическим слоистым силикатам с повышенным содержанием Mg (ГСС глауконит-иллитового ряда и корренсит-хлориты), которые встречены на разных стратиграфических уровнях разреза и в разных литологических типах пород (доломиты и прослой песчано-глинистых пород среди мощной толщи доломитов).

В изученных восьми образцах ГСС в зависимости от катионного состава наблюдаются колебания параметров элементарной ячейки  $b$  и других структурных параметров. В глауконите  $b = 9.74 \text{ \AA}$ ,  $c \sin \beta = 10 \text{ \AA}$ ,  $c \cos \beta/a = -0.366$  (обр. 402/1). В остальных семи алюминиевых разновидностях ГСС (Al-глаукониты, Fe иллиты и иллиты)  $b = 9.018-9.060 \text{ \AA}$ ,  $c \sin \beta = 9.93-9.98 \text{ \AA}$ ,  $c \cos \beta/a = -0.347-0.379$ . Для этой небольшой выборки образцов можно отметить, что среди изученных ГСС глауконит характеризуется в целом несколько более высокими значениями параметров  $b$  и  $c \sin \beta$ .

Количество двухвалентных катионов (Mg, Fe) в структурных формулах минералов определяет сумму октаэдрических катионов, которая в таких разновидностях, как правило, более высокая от 2.22 до 2.07 ф.е., чем в обычных диоктаэдрических слоистых силикатах глауконит-иллитового ряда.

Повышенное содержание катионов Mg может быть обусловлено, как присутствием их в межслоях, наряду с катионами K, Na и Ca, так и структурно-кристаллохимической гетерогенностью образцов, когда в структуре смешанослойного образования одновременно со слюдястыми и смектитовыми слоями содержатся хлоритовые слои. Однако, главным фактором, ответственным за превышение суммы октаэдрических катионов  $>2$ , по-видимому, является образование триоктаэдрических кластеров (доменов) в 2 : 1 слоях. Следует отметить, что двух- и трехкомпонентные смешанослойные структуры можно было различить только с помощью моделирования

дифракционных картин ГСС выбранной коллекции (см. табл. 2).

Важным методическим результатом работы является выявленная неоднозначность применения простых методов определения величины межслоевого смещения  $c \cos \beta/a$  в дефектных слюдяных структурах [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993; Zviagina et al., 2017]. Если дефекты упаковки в таких структурах распределены неравномерно, то единственным подходом для определения  $c \cos \beta/a$ , а, следовательно, и параметров  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  остается моделирование дифракционных картин.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вейс А.Ф., Воробьева Н.Г. Микрофоссилии рифея и венда Анабарского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 1. С. 114–130.
- Вейс А.Ф., Петров П.Ю. Главные особенности фациально-экологического распределения микрофоссилий в рифейских бассейнах Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1994. Т. 2. № 5. С. 97–129.
- Вейс А.Ф., Петров П.Ю., Воробьева Н.Г. Геохронологический и биостратиграфический подходы к реконструкции истории докембрийской биоты: новые находки микрофоссилий в рифее западного склона Анабарского поднятия // Доклады РАН. 2001. Т. 378. № 4. С. 511–517.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М. и др. Изотопные составы Sr и Pb в доломитах билляхской серии Анабарского поднятия: метод ступенчатого растворения в хемотратиграфии и геохронологии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2022. Т. 30. № 4. С. 22–51.
- Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А. и др. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2010. № 6. С. 620–643.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Смешанослойные корренсит-хлориты и механизм их образования в глауконитовых песчано-глинистых породах

- (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 6. С. 635–665.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А., Ивановская Т.А., Покровская Е.В.* Микроуровень кристаллохимической гетерогенности докембрийских глобулярных диоктаэдрических слюдястых минералов // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 6. С. 552–580.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др.* Rb–Sr и K–Ar возраст глобулярных слоистых силикатов и биостратиграфия рифейских отложений Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2016. Т. 25. № 6. С. 3–29.
- Зайцева Т.С., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др.* Структурно-кристаллохимические особенности и Rb–Sr возраст глобулярного глауконита усть-ильинской свиты (нижний рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 549–568.
- Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В.* Минералогия глобулярных слоистых силикатов рифея и венда Сибири и Урала // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 3. С. 83–99.
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. и др.* Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 6. С. 510–537.
- Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.
- Николаева И.В.* Фациальная зональность химического состава минералов группы глауконита и определяющие ее факторы // Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск: Наука, 1981. С. 4–41.
- Омельяненко Б.И., Волоковицкая И.М., Дриц В.А. и др.* О содержании понятия “серицит” // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 5. С. 69–87.
- Семихатов М.А., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др.* K–Ar и Rb–Sr возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: материалы к оценке геохронометра // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 78–96.
- Сергеев В.Н.* Окремненные микрофоссилии докембрия: природа, классификация и биостратиграфическое значение. М.: ГЕОС, 2006. 280 с.
- Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. 509 с.
- Bailey S.W.* Crystal chemistry of the true mica // Reviews in Mineralogy. V. 13. Micas / Ed. S.W. Bailey. Chantilly, Virginia: Mineralogical Society of America, 1984. P. 13–66.
- Bartley J.K., Knoll A.H., Grotzinger J.P. et al.* Lithification and fabric genesis in precipitated stromatolites and associated peritidal carbonates, Mesoproterozoic Billiakh Group, Siberia // SEPM Spec. Pub. 2000. V. 67. P. 59–73.
- Brigatti M.F., Guggenheim S.* Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature and solid solution on atomistic models // Reviews in Mineralogy. V. 46. Micas: Crystal chemistry and metamorphic petrology / Eds A. Mottana, F.E. Sassi, J.B. Thompson, S. Guggenheim. Chantilly, Virginia: Mineralogy Society of America with Roma, Italy: Accademia Nazionale dei Lincei, 2002. P. 1–97.
- Drits V.A., Tchoubar C.* X-Ray diffraction by disordered lamellar structures. Berlin, Heidelberg N.Y., London, Tokyo, Hong Kong, Barcelona: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Drits V.A., McCarty D.K., Zviagina B.B.* Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2:1 layer silicates // Clay Clay Miner. 2006. V. 54. P. 131–153.
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C. et al.* Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L’etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clay Clay Miner. 2006. V. 54. P. 761–772.
- Kogure T., Kameda J., Drits V.A.* Novel 2:1 structure of phyllosilicates formed by annealing Fe<sup>3+</sup>, Mg-rich dioctahedral micas // Amer. Miner. 2007. V. 92. P. 1531–1534.
- Kogure T., Drits V., Inoue S.* Structure of mixed-layer corrensite-chlorite revealed by high-resolution transmission electron microscopy (RTEM) // Amer. Miner. 2013. V. 98. P. 1253–1260.
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y. et al.* Nomenclature of the micas // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 41–48.
- Sakharov B.A., Besson G., Drits V.A. et al.* X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites // Clay Miner. 1990. V. 25. P. 419–435.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile filling // Clay Clay Miner. 1999. V. 47. P. 555–566.
- Sakharov B.A., Lanson B.* X-ray identification of mixed-layer structures. Modeling of diffraction effects. Chapter 2.3. Handbook of Clay Science. Part B. Techniques and Applications / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.
- Zviagina B.B., Drits V.A., S’rodon’ J. et al.* The illite-aluminoceladonite series: Distinguishing features and identification criteria from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay Clay Miner. 2015. V. 63. P. 378–394.
- Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A. et al.* Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay Clay Miner. 2017. V. 55(4). P. 234–251.

# STRUCTURAL-CRYSTALLOCHEMICAL FEATURES OF MINERALS OF THE GLAUCONITE-ILLITE SERIES WITH HIGH MG CONTENTS FROM UPPER PROTEROZOIC DEPOSITS OF EASTERN AND NORTHERN SIBERIA

**B. A. Sakharov<sup>1,\*</sup>, T. A. Ivanovskaya<sup>1,\*\*</sup>, V. A. Drits<sup>1,\*\*\*</sup>, A. T. Savichev<sup>1,\*\*\*\*</sup>**

*<sup>1</sup>Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

*\*e-mail: sakharovb@gmail.com*

*\*\*e-mail: ivanovskayatata@mail.ru*

*\*\*\*e-mail: victor.drits@mail.ru*

*\*\*\*\*e-mail: savichev.1947@mail.ru*

At the current level of research, a generalization of previously studied and new lithological-mineralogical and structural-crystal-chemical characteristics of globular phyllosilicates (GPS) of the glauconite-illite series with a high Mg content from Upper Proterozoic sections of Eastern and Northern Siberia (Uchur-May region, Anabar uplift) has been carried out. The classification of glauconite-illite minerals was carried out in accordance with the recommendations of the International Nomenclature Committees for mica and clay minerals, as well as on the basis of literature and our own data. The degree of aluminum content of minerals ( $K_{Al} = {}^VI Al / ({}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al)$ ) of the glauconite-illite series varies from 0.40 to 0.85, the content of Mg and K cations varies from 0.51 to 0.75 and from 0.63 to 0.80 f.u. (formula units), respectively. Using X-ray modeling method of diffraction patterns of oriented and non-oriented preparations of Upper Proterozoic GPS, the following were determined: the content of swelling layers (4–10%), their types (mica, smectite, chlorite), the nature of the alternation (short-range order factor  $R = 0$ ), unit cell parameters  $c \sin \beta$ ,  $c \cos \beta / a$ , average value of parameter  $b$  (9.018–9.074 Å). The conditions of glauconite formation in the Upper Proterozoic basins are considered, their influence on the structural and crystal-chemical features of magnesian hydrocarbons is discussed.

*Keywords:* globular layered silicates, structural-crystal-chemical features, Upper Proterozoic, Vendian, Middle and Lower Riphean, modeling of diffraction patterns

УДК 551.46

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОСАДКАХ В СПЕЦИФИЧНЫХ ТЕКТОНОМАГМАТИЧЕСКИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ХОЛМА (ТРОГ ЭСКАНАБА, ХРЕБЕТ ГОРДА, ТИХИЙ ОКЕАН). СООБЩЕНИЕ 1. СКВАЖИНА ODP 1038В

© 2024 г. В. Б. Курносов<sup>а, \*</sup>, Б. А. Сахаров<sup>а, \*\*</sup>, Ю. И. Коновалов<sup>а</sup>,  
А. Т. Савичев<sup>а</sup>, И. А. Морозов<sup>б</sup>, Д. М. Коршунов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Геологический институт РАН,  
Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru

\*\*e-mail: sakharovba@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 13.03.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Комплексом аналитических методов изучены глинистые минералы в плейстоценовых осадках из скважины ODP 1038В глубиной 120.50 м, пробуренной на северо-западном краю Центрального Холма, расположенного в трог Эсканаба (хребет Горда) около гидротермального источника с температурой 108°C, а также в плейстоценовых фоновых терригенных осадках из референтной скважины ODP 1037В, пробуренной также в трог Эсканаба, в 5 км к югу от Центрального Холма. Ассоциация терригенных глинистых минералов в осадках из скважины 1037В состоит из смешанно-слоистых смектит-иллитов, смектита, хлорита, иллита, каолинита. В осадках из скважины 1038В в интервале от поверхности дна до глубины 5–7 м глинистые минералы терригенные. В остальной части разреза осадков глинистые минералы представлены новообразованными биотитом, хлоритом и диоктаэдрическим смектитом. Их формирование происходило в условиях, возникших при интрузии в трог Эсканаба базальтового расплава, с образованием лакколита и последующим быстрым остыванием его фланга, внедрение сопровождалось восхождением высокотемпературного гидротермального флюида по центральному каналу разгрузки, взаимодействующего с прилегающими к нему осадками. В результате на высокотемпературной стадии этого взаимодействия в осадках сформировался тонкодисперсный биотит за счет исходных терригенных глинистых минералов, К-полевого шпата и амфиболов. Затем, при быстром остывании раствора до температуры предположительно 270–330°C произошло частичное замещение биотита хлоритом. При дальнейшем быстром его остывании до температуры 200°C и ниже и смешении его с морской водой, просачивающейся в толщу осадков Центрального Холма, образовался смектит.

*Ключевые слова:* глинистые минералы, Центральный Холм, трог Эсканаба, хребет Горда, глубоководные скважины

**DOI:** 10.31857/S0024497X24050057 **EDN:** YPKDOE

Холмы, сложенные четвертичными осадками, известны в северо-восточной части Тихого океана. Они расположены в срединных долинах спрединговых хребтов, перекрытых осадочным чехлом: в Срединной Долине хребта Хуан де Фука [Davis et al., 1992], в трог Эсканаба хребта Горда [Fouquet et al., 1998], в Калифорнийском заливе

[Curray et al., 1982; Богданов и др., 2006], который является северным окончанием Восточно-Тихоокеанского поднятия. Эти холмы образованы при внедрении в срединные долины, выполненные терригенными плейстоценовыми осадочными толщами, базальтового расплава с образованием лакколлитов. В результате происходило

выдавливание вверх блоков осадков, верхние части которых возвышаются над дном в виде холмов высотой до 80 м. В настоящее время глубоководные скважины, вскрывающие осадочные толщи рядом с гидротермальными источниками, имеются только в трог Эсканаба (Центральный Холм).

Тектономагматические и гидротермальные условия Центрального Холма, в которых образуются глинистые минералы, отличаются от условий их формирования в циркуляционных гидротермальных системах, которые находятся в срединно-океанических хребтах над долгоживущими магматическими камерами. Наиболее близким примером образования глинистых минералов в условиях, характерных для конвективных гидротермальных систем в срединно-океанических хребтах, перекрытых осадками, является гидротермальная система в Срединной Долине хребта Хуан де Фука, где на гидротермальном поле “Мертвая собака”, рядом с гидротермальным источником с температурой 276°C, пробурена скважина ODP 858B [Davis et al., 1992]. Последовательное образование и преобразование глинистых минералов в осадках из этой скважины в условиях высокого температурного градиента (10°C/м) было изучено с разной степенью детальности [Buatier et al., 1994; Goodfellow, Peter, 1994; Kurnosov et al., 1994; Сахаров, Курносов, 2022].

На Центральном Холме глинистые минералы были ранее изучены в плейстоценовых осадках только из скважины 1038H [Lackschewitz et al., 2000], пробуренной ближе к его центральной части, над медленно остывающей частью лакколита. Но не было проведено изучение глинистых минералов в осадках из скважины 1038B, которая пробурена на краю Центрального Холма, над быстро остывающим флангом лакколита.

В Сообщении 1 настоящей статьи решаются следующие задачи.

1) Изучение методом компьютерного моделирования рентгеновских дифракционных картин фазового состава фракции <0.001 мм в гидротермально измененных осадках из скважины 1038B, а также в фоновых терригенных осадках из скважины 1037B, количественное определение содержания глинистых минералов в этой фракции и выяснение их структурных параметров.

2) Исследование морфологии и химического состава новообразованных и терригенных глинистых минералов в сканирующем электронном микроскопе с микрозондовой приставкой.

3) Выявление особенностей формирования глинистых минералов в осадках над быстро остывающим флангом лакколита, в которых рядом с гидротермальным источником пробурена скважина 1038B.

В статье использованы образцы плейстоценовых осадков, отобранные из керна скважин 1037B и 1038B в кернохранилище Программы океанского бурения (ODP – Ocean Drilling Program).

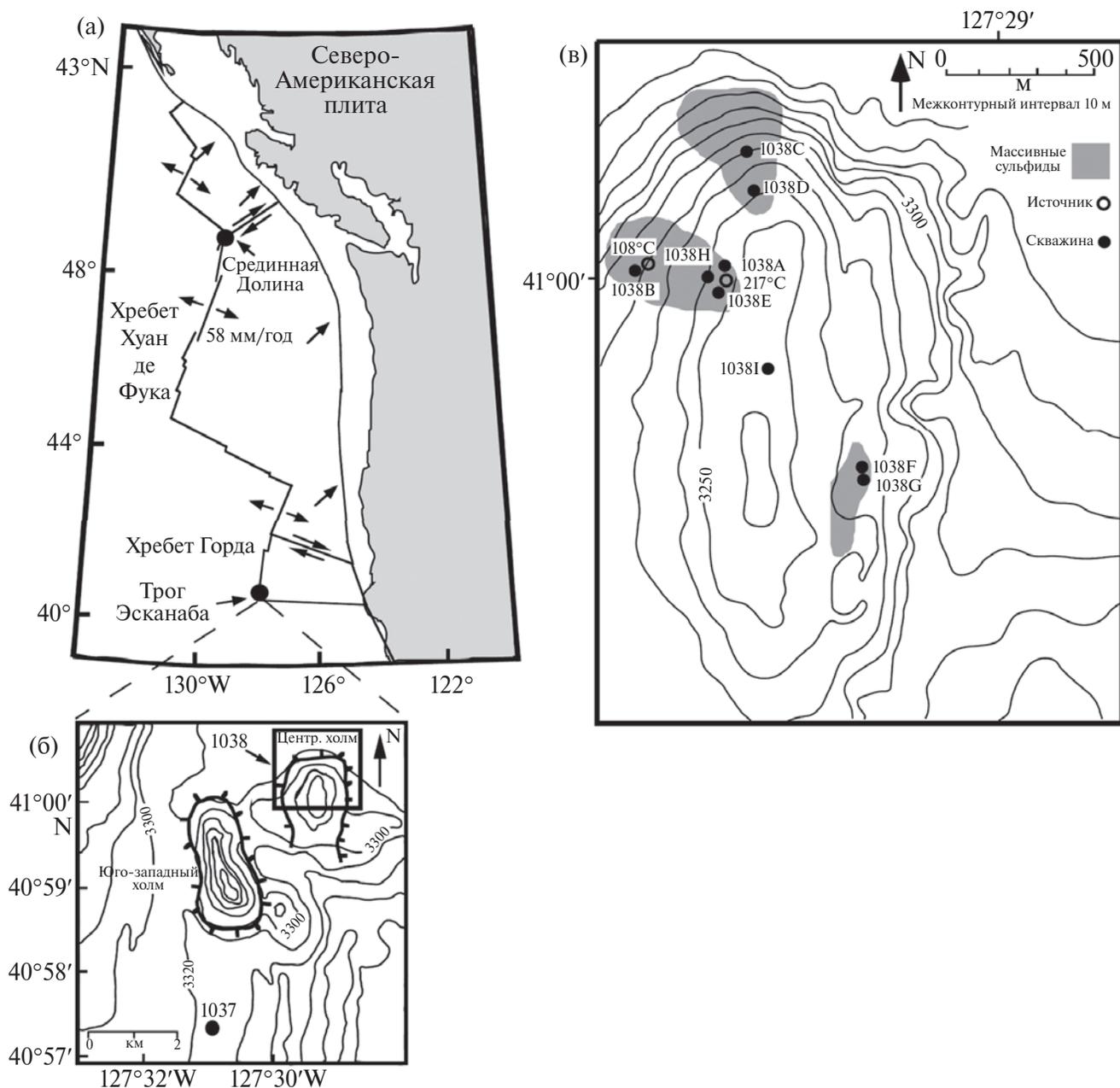
## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Местонахождение Центрального Холма показано на рис. 1 [Fouquet et al., 1998]. Он появился в результате интрузии базальтового расплава в трог Эсканаба с терригенными неизменными осадками мощностью 400–600 м [Davis, Becker, 2022; Morton, Fox, 2022; Zierenberg et al., 2022] и образования лакколита мощностью около 75–100 м [Denlinger, Holmes, 2022]. Это привело к поднятию блока плейстоценовых осадков [Fouquet et al., 1998; Morton, Fox, 2022; Denlinger, Holmes, 2022], верхняя часть которого возвышается над поверхностью дна в виде Центрального Холма высотой 60 м и диаметром 1 км [Fouquet et al., 1998]. Выдавливание блока осадков сопровождалось образованием по его периметру узкой разломной зоны и появлением в ней, на северо-западном краю Центрального Холма, центрального канала разгрузки гидротермального флюида [Denlinger, Holmes, 2022; Morton, Fox, 2022; Ross, Zierenberg, 1994; Zierenberg et al., 1993]. Внедрение базальтового расплава привело к формированию высокотемпературного раствора, поднимающегося по центральному каналу и взаимодействующего с осадками, прилегающими к нему. Затем последовало быстрое остывание фланга лакколита и разогретого раствора. В осадках, расположенных над флангом лакколита, прилегающих к центральному каналу, пробурена до глубины 120.50 м скважина ODP 1038B (рис. 2) [Fouquet et al., 1998] около гидротермального источника с температурой 108°C [Campbell et al., 2022].

Участники рейса ODP 169 разделили осадки из скважины 1038B на литологические Толщи II и III [Fouquet et al., 1998].

Толща II (интервал 0.00–72.70 м). Турбидиты состоят из тонкозернистого песка и алеврита, и переслаиваются с гемипелагическими осадками.

Толща III (интервал 72.70–120.50 м). Плохо сортированные тонко-среднезернистые пески



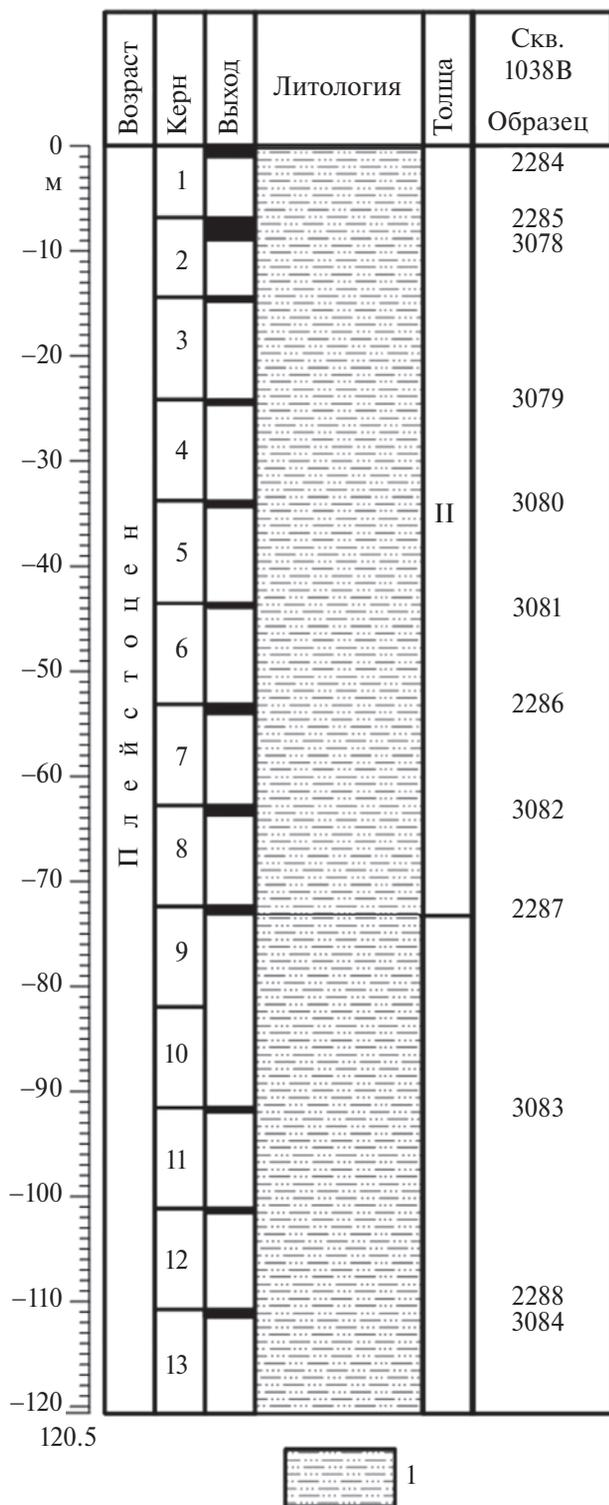
**Рис. 1.** Тектоническая схема северо-восточной части Тихого океана [Davis et al., 1992] (а), с указанием местоположения Центрального Холма и скважин 1037, 1038 в трог Эсканаба хребта Горда [Fouquet et al., 1998] (б), а также положения глубоководных скважин относительно гидротермальных источников на Центральном Холме [Fouquet et al., 1998] (в).

переслаиваются с гемипелагическими глинистыми осадками.

В трог Эсканаба, в 5 км к югу от Центрального Холма, пробурена референтная скважина 1037В (см. рис. 1), которая вскрыла в интервале 0–240 м плейстоценовые фоновые терригенные глинисто-алевритовые осадки с прослоями тонко-среднезернистых песков [Fouquet et al., 1998].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В изучении глинистых минералов основными аналитическими методами были экспрессная рентгеновская съемка ориентированных препаратов фракций <math><0.001</math> и <math>0.01–0.001</math> мм и компьютерное моделирование рентгеновских дифракционных картин, которое проведено для фракции <math><0.001</math> мм. Моделирование дифракционных



**Рис. 2.** Колонка скважины 1038В и отбор образцов. 1 – тонко-среднезернистые турбидиты (пески и алевриты), переслаивающиеся с гемипелагическими осадками.

картин проводилось в программах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990] и [Sakharov, Lanson, 2013].

Рентгеновская съемка ориентированных препаратов фракции  $<0.001$  мм осуществлена на дифрактометре D8 Advance Bruker, на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении. Сначала препараты были сняты со скоростью  $2^\circ 2\theta$  в мин в интервале углов  $2.0^\circ\text{--}34^\circ 2\theta$  (экспресс-съемка) в трех состояниях – воздушно-сухом, насыщенные этиленгликолем, прогретые при  $550^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Затем было проведено компьютерное моделирование экспериментальных дифракционных картин, полученных от препаратов, насыщенных этиленгликолем. Для части образцов съемка проведена в диапазоне углов  $2.0^\circ\text{--}52^\circ 2\theta$  с измерением интенсивности дискретно, с шагом  $0.02^\circ 2\theta$  и экспозицией 40 с. Для определения положения рефлексов 060, дифрактограммы неориентированных препаратов (порошки) фракции  $<0.001$  мм были сняты с шагом  $0.02^\circ 2\theta$  и экспозицией 40 с в диапазоне от  $58^\circ$  до  $65^\circ 2\theta$ .

В сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vescan Vega с энергодисперсионной приставкой Aztec (ток 10 мкА, напряжение 30 кВ, диаметр пучка  $\sim 1$  мкм) были проведены прецизионные исследования глинистых минералов. Форма индивидуальных частиц глинистых минералов изучена в свежих сколах образцов консолидированных осадков и в ориентированных препаратах фракции  $<0.001$  мм, а для некоторых образцов также во фракции  $0.01\text{--}0.001$  мм. Химический состав глинистых минералов изучен на индивидуальных частицах в полированных шлифах и в ориентированных препаратах фракции  $<0.001$  и  $0.01\text{--}0.001$  мм.

Петрографические шлифы изучены в оптическом микроскопе ВЮptic ВР-100. Отдельные шлифы дополнительно просмотрены в оптических микроскопах Axioskop 40 Carl Zeiss и Olympus ВХ-51.

Количественный рентгенофазовый анализ минерального состава образцов осадков, растертых в порошок, проведен с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima-IV (Rigaku, Токио, Япония). Конфигурация дифрактометра –  $\text{CuK}_\alpha$  излучение, Ni-фильтр, детектор – D/Tex-Ultra, диапазон углов съемки  $3^\circ\text{--}65^\circ 2\theta$ . Оптимальная навеска образца для анализа 600 мг. Количественный фазовый состав рассчитывался в соответствии с рекомендациями [Moore, Reynolds, 1999] по методу Ритвельда [Post, Bish,

1989] с использованием программного обеспечения PROFEX для BGMN [Doebelin, Kleeberg, 2015].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Терригенные глинистые минералы из скважины 1037В*

Результаты петрографического и гранулометрического изучения осадков. Терригенные неизменные осадки из скважины 1037В, из интервала 0–240 м, представлены алевритовыми глинами, глинистыми алевритами, алевритами, полимиктовыми алевро-песчаниками тонкозернистыми (табл. 1). В этих осадках преобладают обломочные зерна кварца и плагиоклаза, присутствуют пластинки мусковита, редкие зерна амфиболов. Биотит встречен в виде редких заметно удлиненных пластинок размером до 0.8 мм, с прямым угасанием и плеохроизмом в бурых тонах. Присутствуют мелкие зерна пироксенов.

Результаты количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава осадков. Фоновые терригенные неизменные осадки из скважины 1037В (табл. 2) состоят из плагиоклаза (16–31.3%) и кварца (28.8–39.1%). К-полевого шпата в этих осадках от 4.5% до 14%. Глинистые минералы в сумме составляют от 39.9% до 53.5%: смектит + смешанослойный смектит-иллит (10.1–31.9%), иллит (3.4–27.7%), хлорит (6.2–12.1%). Содержание каолинита от 0.9% до 2.8%. В осадках присутствуют актинолит (0.9–3.6%) и кальцит (1.2–4.6%), в отдельных образцах – доломит (2.3–4.2%) и галит (0.2–2.2%).

Результаты рентгеновского изучения глинистых минералов. По результатам рентгеновской экспресс-съемки, выполненной для всех образцов из референтной скважины 1037В (интервал 0–240 м), проведено компьютерное моделирование экспериментальных дифракционных картин от ориентированных препаратов фракции <0.001 мм, насыщенных этиленгликолем. Установлено, что фракция <0.001 мм состоит из смеси триоктаэдрического хлорита, диоктаэдрических иллита и смешанослойных смектит-иллитов, в нескольких образцах присутствует небольшое количество каолинита и кварца (см. табл. 1). В структуре смешанослойных смектит-иллитов неупорядоченно чередуются разбухающие с этиленгликолем 16.85–16.95 Å смектитовые и неразбухающие 9.99 Å слюдяные слои в соотношении 0.60 : 0.40, а также в соотношении 0.90 : 0.10 (см. табл. 1). В образцах 3064 и 3065, помимо смешанослойного смектит-иллита, присутствует смектит.

**Таблица 1.** Содержание глинистых минералов (фр. <0.001 мм) в неизменных терригенных осадках скв. 1037В (в %) и соотношение смектита и иллита в смешанослойных фазах по результатам моделирования дифракционных картин

Образец	Керн-секция, интервал (см)	Глубина ниже поверхности ности дна, м	Смектит-иллит (диокт) 0.60 : 0.40	Смектит-иллит (диокт) 0.90 : 0.10	Смектит-иллит (сумма)	Хлорит (триокт)	Иллит (диокт)	Каолинит	Кварц	Порода по данным гранулометрического анализа и петрографии; содержание глинистых фракций <0.001 и 0.01–0.001 мм в осадках
2269	1Н-2, 70–75	2.20	50.5	6.3	56.8	12.4	24.8	6.0	–	Алевритовая глина; 24% и 45.5%
2270	3Н-3, 50–55	19.60	40.1*	2.6	42.7	21.0	35.9	–	0.5	Алеврит; 2.3% и 7%
3064	6Н-1, 45–48	45.05	33.8	18.6**	52.4	24.8	22.2	–	<0.6	Алевритовая глина; 20% и 50%
3065	6Н-3, 55–60	48.15	32.2	15.9**	48.1	25.5	25.5	–	<0.9	Глинистый алеврит; 6.5% и 25%
2271	9Н-3, 70–75	76.80	67.6	6.6	74.2	11.3	14.5	–	–	Алеврит; 3.3% и 12.8%
2272	16Н-2, 10–15	141.20	34.8	3.7	38.5	16.0	44.5	–	–	Алевролит; 4% и 15.7%
2273	19Н-6, 85–90	176.19	39.2	3.1	42.3	12.0	40.0	4.6	–	Алевритовый песчаник; 0.9% и 5%
3066-13	23Х-3, 10–14	204.90	38.8	1.4	40.2	13.9	37.8	7.5	0.6	Алевритовый аргиллит; 7.6% и 60%
2274	26Х-2, 40–45	232.50	38.2	1.1	39.3	15.1	35.8	9.1	0.7	Алевритовый аргиллит; 8% и 46%
2276	26Х-7, 25–30	239.85	45.0	0.4	45.4	12.9	32.4	8.6	0.7	Алевролит; 0.03% и 14.5%

Примечание. (диокт), (триокт) – обозначение диоктаэдрической и триоктаэдрической фаз соответственно, прочерк – минерал не обнаружен.

\* – смектит-иллит 0.65 : 0.35, высоты чередующихся слоев (Å), \*\* – смектит.

**Таблица 2.** Результаты количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава образцов фоновых неизмененных терригенных осадков (в %), скважина 1037В

Образец	2269	2270	3064	3065	2271	2272	2273	3066	2274	2276А
Порода	1	2	1	3	2	2	4	1	1	2
Смектит + ССИ	29.6	12.6	17.2	12.8	31.9	17.3	—	10.1	11.5	6.5
Иллит	8.1	3.4	22.4	19.4	7.1	25.7	6.1	27.7	24.1	24.2
Хлорит	10.0	9.9	8.9	9.5	12.5	10.5	6.2	11.4	12.1	7.4
Каолинит	0.9	—	—	—	—	—	1.5	2.8	1.9	1.8
Актинолит	3.6	2.4	2.9	3.0	—	2.5	1.9	0.9	2.7	1.7
Гипс	—	—	2.6	2.8	—	—	—	—	—	—
Кальцит	1.6	2.2	1.2	1.8	—	2.4	2.7	4.1	3.6	4.6
Доломит + анкерит	—	—	—	—	4.2	—	2.3	—	2.6	3.6
Галит	2.2	—	0.8	0.6	—	—	—	0.3	0.2	0.5
Кварц	9.4	28.8	14.8	21.4	18.9	15.1	39.1	17.9	15.3	23.6
Кпш	14.0	9.4	7.7	5.7	7.6	10.5	9.7	6.4	4.5	4.6
Плагиоклаз	20.6	31.3	21.5	22.6	16.9	16.0	30.5	18.4	21.5	21.5
Анаказ	—	—	—	0.4	0.9	—	—	—	—	—

Примечание. ССИ – смешанослойный смектит-иллит, 1 – алевритовая глина/алевритовый аргиллит, 2 – алеврит/алевролит, 3 – глинистый алеврит, 4 – алевритовый песчаник, прочерк – минерал не обнаружен.

На дифрактограмме неориентированного образца 2271 (фракция  $<0.001$  мм) в области углов  $59\text{--}64^\circ 2\theta$  регистрируются два интенсивных рефлекса  $060$  с  $d = 1.542\text{--}1.543$  Å и  $d = 1.504$  Å, которые свидетельствуют о присутствии триоктаэдрических и диоктаэдрических фаз. Эти рефлексы частично перекрываются. Кроме того, присутствие в образцах даже незначительного количества кварца приводит к тому, что его отражение  $211$  с  $d = 1.542$  Å накладывается на рефлекс  $060$  от триоктаэдрических фаз. Чтобы оценить содержание этих фаз в образце, профили всех зарегистрированных рефлексов в указанной области углов  $2\theta$  были разложены на отдельные максимумы с помощью функции Split-Pearson-VII в программе Fituk [Wojdyr, 2010] и с учетом положения и ширины кварцевого рефлекса  $211$  с  $d = 1.541$  Å. В результате было оценено содержание диоктаэдрических и триоктаэдрических фаз и содержание кварца во фракции  $<0.001$  мм.

Результаты изучения терригенных глинистых минералов в СЭМ. В свежих сколах образцов осадков 2271 и 3065 терригенные глинистые минералы находятся в виде скоплений беспорядочно ориентированных частиц (рис. 3). Глинистые минералы во фракции  $<0.001$  мм, изученные в образцах 2271, 2273, 3065, показаны на примере образца 2271 (см. рис. 3). Форма глинистых частиц с алевритовой размерностью во фракции  $0.01\text{--}0.001$  мм в образце 3065, такая же, как во фракции  $<0.001$  мм.

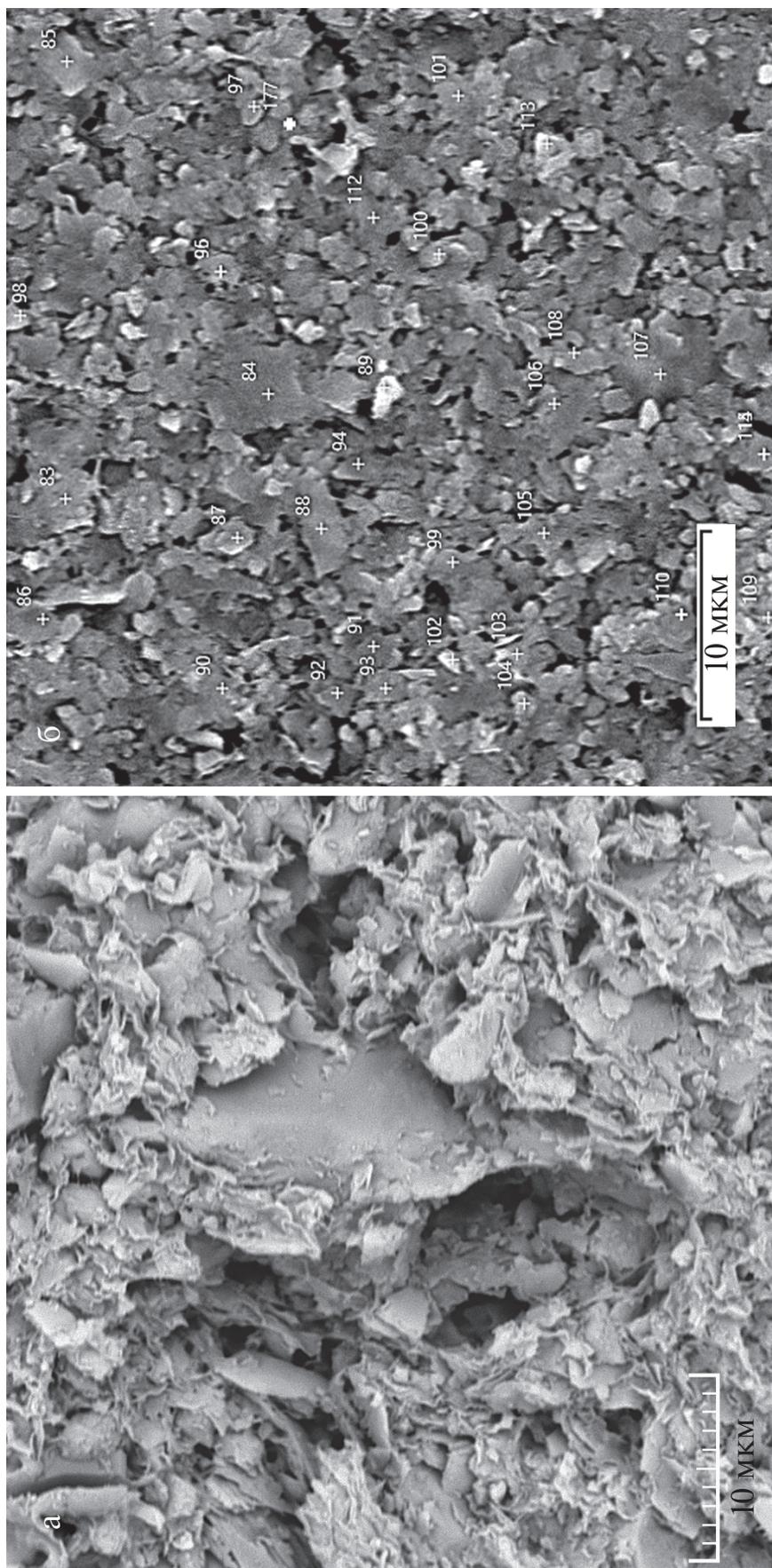
Химический состав индивидуальных частиц терригенных биотитов, хлоритов и иллитов изучен в образце 2271, и их кристаллохимические формулы показаны в табл. 3, 4, 5.

#### *Глинистые минералы в осадках из скважины 1038В*

Результаты петрографического и гранулометрического изучения осадков. Осадки из скважины 1038В представлены глинистыми алевритами, песчано-алевритовыми глинами, алевритовыми песчаниками, аргиллитами и алевритовыми аргиллитами (табл. 6). В полимиктовых песчаниках основными минералами являются кварц, плагиоклазы, второстепенными роговая обманка, встречаются чешуйки мусковита.

В большинстве шлифов присутствуют единичные (размером до 1 мм) зерна биотита, плеохроирующие в коричневых тонах. Биотиты в разной степени замещены хлоритом, но в основном он развивается вдоль плоскостей спайности (рис. 4).

Результаты количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава осадков. Минеральный состав гидротермально измененных осадков из скважины 1038В (табл. 7) отличается от минерального состава фоновых терригенных осадков из скважины 1037В (см. табл. 2). В измененных осадках появляется биотит (валовое содержание от 8.8% до 26.7%), которого нет в неизмененных осадках из скважины 1037В; этот минерал также отсутствует в образце 2284



**Рис. 3.** Микрофотографии (СЭМ) терригенного алевроита (обр. 2271, скв. 1037В).  
а – свежий скол образца, б – фракция <0.001 мм (ориентированный препарат), цифры – номера спектров.

**Таблица 3.** Химический состав (мас. %) индивидуальных частиц биотитов из терригенных осадков скв. 1037В (обр. 2271, шлиф)

№ спектра	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Спектр 10	36.34	15.9	15.58	—	9.81	—	—	8.47	2.76
Спектр 11	35.55	15.84	15.51	—	9.6	—	—	8.66	2.84
Спектр 17	38.26	17.13	16.4	—	10.15	—	—	9.23	3.02
Спектр 18	41.18	16.39	12.96	0.56	14.22	—	—	8.98	1.9
Спектр 25	34.56	18.61	19.29	0.24	7.79	—	—	9.42	3.82
Спектр 46	31.51	13.07	18.52	0.49	8.29	—	—	7.77	2.57
Спектр 58	33.48	14.08	17.99	0.29	8.53	—	—	7.77	3.14
Спектр 67	41.47	19.2	15.74	—	8.95	—	—	7.49	
Спектр 73	35.82	17.6	19.8	0.27	9.06	—	—	9.22	2.41
Спектр 74	34.39	16.3	17.43	0.46	9.27	—	0.4	7.17	3.42
Среднее содержание	36.26	16.41	16.92	0.23	9.57	0.00	0.04	8.42	2.59

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен.

Кристаллохимическая формула биотита:  $K_{0.85}Na_{0.01}(Al_{0.38}Mg_{1.12}Fe^{2+}_{1.12}Mn_{0.02}Ti_{0.16})(Si_{2.86}Al_{1.14})O_{10}(OH)_2$ .

**Таблица 4.** Химический состав (мас. %) индивидуальных частиц хлоритов из терригенных осадков из скважины 1037В (обр. 2271, шлиф)

№ спектра	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
12	26.59	17.65	27.03	1.1	11.36	—	—	—
24	23.54	22.39	29.72	0.24	10.28	—	—	—
88	25.25	19.68	25.88	0.89	13.17	—	—	—
95	25.06	18.7	25.4	0.83	13.39	—	—	—
103	25.33	19.99	29.96	0.27	10.34	—	—	—
115	27.71	20.59	24.97	0.27	12.18	—	—	—
Среднее содержание	25.58	19.83	27.16	0.60	11.79	0.00	0.00	0.00

Примечание. прочерк – элемент не обнаружен.

Кристаллохимическая формула хлорита:  $(Al_{1.39}Mg_{1.95}Fe_{2.50}^{2+}Ti_{0.02})(Si_{2.82}Al_{1.18})O_{10}(OH)_8$ .

**Таблица 5.** Химический состав (мас. %) индивидуальных частиц иллитов из терригенных осадков скважины 1037В (обр. 2271, шлиф)

№ спектра	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Спектр 52	46.83	27.87	5.69	—	1.88	—	—	11.22	0.61
Спектр 53	45.24	31.21	3.6	—	1.29	—	0.54	10.74	0.88
Спектр 64	45.67	30.62	2.14	—	1.72	—	0.29	10.25	0.37
Спектр 68	44.78	34.47	1.18	—	0.44	—	0.64	9.88	1.01
Спектр 78	43.92	30.26	4.17	—	0.89	—	—	10.7	1.06
Спектр 79	35.9	25.13	3.64	—	0.8	—	—	9.23	0.82
Спектр 96	47.61	27.87	5.12	—	2.33	—	—	10.57	0.86
Спектр 114	43.57	32.09	2.8	—	0.7	—	0.43	10.01	0.9
Спектр 122	47.46	25.51	2.93	—	3.04	—	—	10.11	—
Спектр 124	40.75	31.7	1.06	—	0.47	—	1.42	7.63	0.3
Среднее содержание	44.17	29.67	3.23	0.00	1.36	0.00	0.33	10.03	0.68

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен.

Кристаллохимическая формула иллита:  $K_{0.91}Na_{0.05}(Al_{1.64}Mg_{0.14}Fe_{1.17}^{3+}Ti_{0.04})(Si_{3.15}Al_{0.85})O_{10}(OH)_2$ .

**Таблица 6.** Содержание глинистых минералов во фракции <0.001 мм осадков из скважины 1038В (в %) по результатам моделирования дифракционных картин

Образец	Керн-секция, интервал (см)	Глубина ниже поверхности дна, м	Толща	Смектит диоктаэдрический	Хлорит	Иллит	Биотит	Кварц	Порода по данным гранулометрического анализа и петрографии; содержание глинистых фракций <0.001 и 0.01–0.001 мм в осадках
2284	1R-1, 45–50	0.45		42.8*	28.1	26.9	–	2.2	Глинистый алевроит; 0.1% и 3.6%
2285	2R-1, 65–70	7.45		16.3	73.6	–	10.1	–	Глинистый алевроит; 1.5% и 6.4%
3078	2R-2, 0–5	8.30		6.5	60.5	–	33.0	–	Глинистый алевроит; 0.5% и 3.2%
3079	4R-CC, 0–5	24.20		16.0	47.1	–	36.9	–	Глинистый алевроит; 2.2% и 10%
3080	5R-1, 37–40	34.27	II	2.2	16.3	–	81.5	–	Глинистый алевроит; 0.8% и 9%
3081	6R-1, 62–65	44.22		3.9	9.3	–	86.8	–	Глинистый алевроит; 1% и 5%
2286**	7R-1, 30–35	53.50		+	+	–	++	–	Глинистый алевроит; 0.5% и 2.3%
3082	8R-1, 55–58	63.35		3.9	9.3	–	86.8	–	Глинистый алевроит; 0.5% и 5%
2287A	9R-1, 5–10	72.45		8.5	16.6	–	74.9	–	Песчано-алевритовая глина; 1% и 7%
3083	11R-1, 13–16	91.73		6.6	5.7	–	87.6	–	Алевритовый песчаник; 1% и 2%
2288A	13R-2, 46–51	112.06	III	30.5***	–	–	69.5	–	Алевритовый песчаник; 1% и 7%
3084	13R-CC, 11–14	112.64		41.4	9.6	–	49.0	–	Аргиллит/алевритовый аргиллит; 1.8% и 9%

Примечание. (++) – минерал преобладает, (+) – минерал присутствует (первые %), прочерк – минерал не обнаружен,

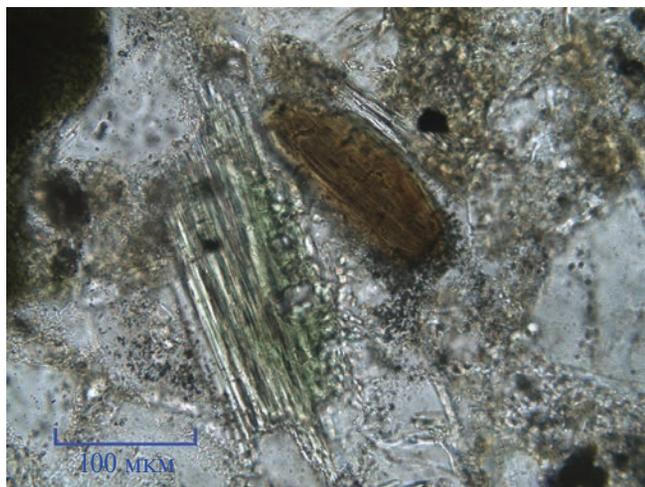
\* – смектит-иллит, \*\* – дифрактограмма не моделирована, \*\*\* – смектит триоктаэдрический.

**Таблица 7.** Результаты количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава образцов гидротермально измененных осадков (в %), скважина 1038В

Образец	2284*	2285	3078	3079	3080	3081	2286	3082	2287A	3083	2288A	3084
Порода	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3	4
Биотит	–	8.8	12.4	17.4	21.3	20.5	22.5	22.8	17.3	10.3	9.9	26.7
Смектит + ССИ	11.6	9.9	2.7	–	–	–	–	–	–	3.0	8.0	21.6
Иллит	5.1	–	1.6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Хлорит	9.1	27.8	16.5	19.3	8.0	7.0	3.3	9.1	5.6	3.7	1.9	6.8
Каолинит	–	–	–	–	–	–	0.5	–	–	–	–	–
Актинолит	2.7	–	–	–	–	–	–	–	–	2.0	–	–
Роговая обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.1	–
Гипс	5.3	0.9	–	2.9	–	–	–	–	–	–	–	–
Кальцит	2.1	1.3	1.0	0.6	1.3	0.9	0.9	1.5	0.8	0.7	0.9	0.5
Галит	–	1.6	1.7	1.1	–	–	1.2	–	0.8	0.9	–	0.8
Кварц	25.0	13.5	20.5	20.4	16.3	23.3	27.5	17.1	33.0	35.9	41.9	15.1
Кпш	14.9	5.7	3.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Плагиоклаз	24.2	25.7	38.7	35.2	53.1	48.3	44.1	49.5	42.5	41.9	35.1	27.8

Примечание. \* – неизмененные терригенные осадки, прочерк – минерал не обнаружен, ССИ – смешанослойный смектит-иллит,

1 – глинистый алевроит, 2 – песчано-алевритовая глина, 3 – алевритовый песчаник, 4 – аргиллит/алевритовый аргиллит.



**Рис. 4.** Биотит, замещенный хлоритом вдоль плоскостей спайности, в алевритовом песчанике из скважины 1038В, образец 3083 (петрографический шлиф, николи параллельные).

неизменных терригенных осадков из скважины 1038В. Сметит и смешанослойный сметит-иллит частично сохранились только в нескольких образцах по сравнению с высоким содержанием этих глинистых минералов в фоновых терригенных осадках (скважина 1037В). В осадках из скважины 1038В нет терригенного иллита, который присутствует в фоновых осадках из скважины 1037В. Содержание хлорита в отдельных образцах осадков из скважины 1038В составляет от 16.5% до 27.8%, в то время как в терригенных осадках его максимальное содержание 12.5%, т.е. количество хлорита заметно увеличилось. В осадках из скважины 1038В исчез актинолит (Са-амфибол). В большинстве образцов осадков из скважины 1038В нет К-полевого шпата, в то время как в терригенных осадках из скважины 1037В он присутствует.

Анализ рентгеновских дифракционных картин. Результаты, полученные экспресс-методом рентгеновской съемки ориентированных препаратов фракции  $<0.001$  мм всех образцов из скважины 1038В показал, что ассоциация глинистых минералов состоит из биотита, хлорита и сметита, причем биотит существенно преобладает. Помимо изучения фракции  $<0.001$  мм была проведена рентгеновская экспресс-съемка ориентированных препаратов фракции  $0.01-0.001$  мм, которая показала, что глинистые минералы в ней также состоят из биотита, хлорита и сметита, с преобладанием биотита.

Компьютерное моделирование экспериментальных дифракционных картин от ориентиро-

ванных препаратов фракции  $<0.001$  мм, насыщенных этиленгликолем, проведено для всех образцов осадков из скважины 1038В (кроме образца 2286). В самой верхней части разреза осадков (образец 2284) глинистые минералы представлены смешанослойным диоктаэдрическим сметит-иллитом, хлоритом и иллитом (см. табл. 6). По составу эта ассоциация не отличается от установленной во фракции  $<0.001$  мм фоновых терригенных неизменных осадков из скважины 1037В (см. табл. 1). В остальной части разреза осадков скважины 1038В, пробуренной до глубины 120.50 м, глинистые минералы представлены биотитом, хлоритом, диоктаэдрическим сметитом (см. табл. 6). Исключение составляет образец 2288А, который состоит из биотита и триоктаэдрического сметита (без хлорита).

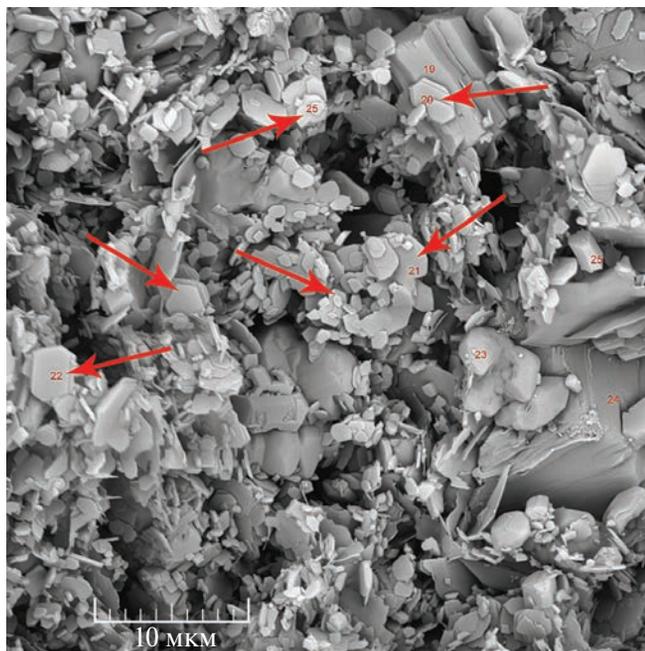
Результаты детального изучения тонкодисперсного биотита комплексом аналитических методов в осадках из скважины 1038В приведены в работе [Сахаров и др., 2024]. Этот комплекс методов включал рентгеновскую дифрактометрию и компьютерное моделирование дифракционных картин, сканирующую электронную микроскопию, термический анализ, мессбауэровскую и инфракрасную спектроскопию.

Результаты изучения глинистых минералов в СЭМ. В свежем сколе образца осадков 3081, пластинки новообразованного биотита имеют правильную шестигранную форму с ровными краями (рис. 5). В ориентированном препарате фракции  $<0.001$  мм этого образца с содержанием биотита  $\sim 87\%$  (см. табл. 6), форма его пластинок также правильная с ровными краями (рис. 6).

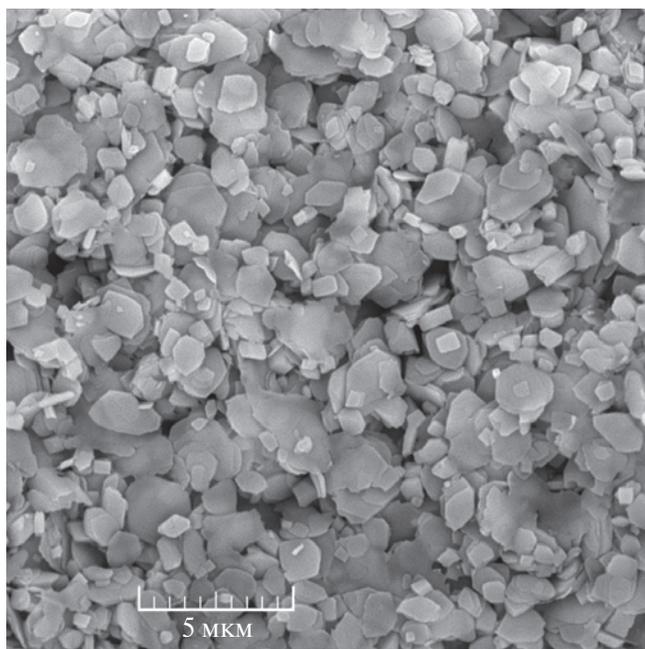
По результатам количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава осадков в образце 3081 содержание биотита 20.5% и 7% хлорита (см. табл. 7).

Химический состав индивидуальных частиц новообразованных биотитов был изучен в полированном шлифе (табл. 8) и в ориентированном препарате фракции  $<0.001$  мм (образец 3081). Сравнение этих данных показывает, что они практически идентичны. Следовательно, химический состав новообразованного биотита не зависит от размера его частиц, и они, скорее всего, были образованы при взаимодействии одного и того же гидротермального флюида с осадками однообразного минерального состава.

Полученный усредненный химический состав отвечает Mg-биотиту флогопит-аннитовой группы.



**Рис. 5.** Микрофотография (СЭМ) свежего скола гидротермально измененных осадков (обр. 3081, скв. 1038В), стрелки указывают на хорошо ограниченные, с ровными краями частицы новообразованного биотита, цифры – номера спектров.



**Рис. 6.** Микрофотография (СЭМ) частиц новообразованного биотита в ориентированном препарате фракции <math><0.001\text{ мм}</math> (обр. 3081, скв. 1038В).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Глинистые минералы терригенных плейстоценовых осадков трога Эсканаба*

По данным [Zierenberg, Shanks, 2022], в терригенных осадках по всей площади трога Эсканаба глинистые минералы представлены смектитом, хлоритом и иллитом.

Результаты нашего изучения ассоциации глинистых минералов во фракции <math><0.001\text{ мм}</math> неизмененных терригенных осадков референтной скважины 1037В показывают, что она состоит из смешанослойного смектит-иллита, хлорита, иллита с примесью каолинита, и не содержит терригенного биотита (см. табл. 1). По результатам количественного рентгенофазового анализа валового минерального состава образцов терригенных осадков из скважины 1037В эта ассоциация состоит из смектита, смектит-иллита, иллита, хлорита, и в нескольких образцах присутствует небольшое количество каолинита (см. табл. 2).

### *Образование глинистых минералов в осадках Центрального Холма, скважина 1038В*

**Терригенные глинистые минералы.** В самой верхней части скважины 1038В, в интервале 0–7 м, находятся терригенные голоценовые осадки, которые изучены в образце 2284. Во фракции <math><0.001\text{ мм}</math> этих осадков глинистые минералы состоят из смектит-иллита, хлорита, иллита (см. табл. 6). Они аналогичны глинистым минералам в глинистой фракции терригенных голоценовых осадков, которые были опробованы гравитационными трубками длиной 5.5 метров в районе, расположенном восточнее трога Эсканаба [Normark et al., 2022].

Голоценовые осадки из скважины 1038В накопились рядом с гидротермальным источником с температурой 108°C [Fouquet et al., 1998; Campbell et al., 2022]. Температура в этих осадках, прилегающих к центральному каналу подъема и разгрузки гидротермального раствора, может быть ниже, чем в гидротермальном источнике, так как они охлаждаются проникающей в них придонной морской водой.

**Новообразованный биотит.** Тонкодисперсный биотит практически полностью слагает фракцию <math><0.001\text{ мм}</math> плейстоценовых гидротермально измененных осадков в большинстве образцов, которые были отобраны по разрезу в скважине 1038В, пробуренной до глубины 120.50 м. Появление биотита в осадках из глубоководных скважин в океане было установлено впервые.

**Таблица 8.** Химический состав (%) индивидуальных частиц биотитов из гидротермально измененных осадков из скважины 1038В (образец 3081, шлиф)

№ спектра	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Спектр 25	41.45	15.55	18.37	—	14.28	—	—	8.36	1.16
Спектр 26	40.06	16.15	19.45	—	13.41	—	—	7.92	2.45
Спектр 28	40.94	14.83	17.64	—	14.58	0.89	—	7.17	2.66
Спектр 29	40.46	19.75	16.63	—	12.01	—	—	8.05	2.01
Спектр 44	42.19	16.01	16.91	—	14.25	0.52	—	8.26	1.15
Спектр 52	42.03	16.21	17.18	0.14	15.52	—	—	7.54	0.92
Спектр 55	39.63	16.69	19.91	0.55	12.06	—	—	9.36	1.29
Спектр 63	41.69	17.05	16.73	—	14.44	—	—	7.92	1.19
Спектр 71	41.55	15.7	17.92	—	12.17	0.89	0.97	7.93	1.73
Спектр 79	41.71	16.44	16.78	—	15.56	—	—	7.39	0.92
Спектр86	40.76	16.15	19.02	—	13.62	—	—	8.86	1.13
Спектр87	40.13	16.08	20.24	—	13.09	—	—	9.01	1
Спектр88	41.38	16.71	18.08	—	14.27	—	—	8.12	0.97
Спектр104	44	16.1	17.04	—	10.99	0.96	0.63	8.24	1.18
Спектр113	41.67	13.87	16.81	—	15.42	—	—	8.81	2.69
Спектр114	41.89	17.11	16.26	—	14.7	—	—	8.12	1.24
Спектр117	42.41	16.98	16.95	—	14.54	—	—	7.54	0.87
Спектр121	40.77	18.87	14.87	—	13.69	—	—	7.71	1.63
Спектр131	42.88	16.02	15.97	—	15.39	—	—	7.96	1.25
Спектр137	42.4	17.09	16.02	—	14.09	0.61	—	7.32	0.85
Спектр143	40.66	16.97	20.16	—	11.58	—	—	8.98	1.11
Спектр144	42.42	17.97	15.9	—	11.33	1.71	0.62	7.11	1.65
Спектр148	41.11	16.17	18.13	—	14.39	—	—	8.87	0.97
Спектр151	42.65	18.2	14.62	—	14.73	—	—	7.23	1.12
Среднее содержание	41.54	16.61	17.40	0.04	13.75	0.23	0.09	8.07	1.38

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен.

Кристаллохимическая формула биотита:  $K_{0.75}Ca_{0.02}Na_{0.01}(Al_{0.33}Mg_{1.45}Fe_{1.03}^{2+}Ti_{0.08})(Si_{2.94}Al_{1.06})O_{10}(OH)_2$ .

Необходимая для образования биотита температура гидротермального флюида 600–700°C была обеспечена внедрением в трог Эсканаба базальтового расплава с температурой 1200°C. В результате высокотемпературного взаимодействия в системе “гидротермальный флюид–осадки” сформировался биотит за счет исходных терригенных глинистых минералов, а также К-полевого шпата и амфиболов. Этот вывод сделан на основании того, что глинистые минералы, установленные в фоновых терригенных осадках (фр. <0.001 мм) из референтной скважины 1037В (см. табл. 1), отсутствуют в такой же размерной фракции гидротермально измененных осадков из скважины 1038В (см. табл. 6). Для валового минерального состава образцов характерно также исчезновение К-полевого шпата и амфиболов (см. табл. 2, 7).

Биотит на микрофотографии, полученной в сканирующем электронном микроскопе для образца 3081, имеет шестигранную форму пластинок с ровными краями, которая указывает на его аутигенное происхождение (см. рис. 5). В ориентированном препарате фракции <0.001 мм, в которой содержание биотита 86.8% (см. табл. 6), преобладают пластинки биотита похожие на шестигранники с ровными краями, реже встречаются пластинки биотита таблитчатой формы (см. рис. 6). Шестигранная и таблитчатая формы вообще характерны для биотитов, присутствующих в магматических кислых породах.

Обращает на себя внимание, что в образце 3081 новообразованный биотит не является продуктом замещения других минералов (см. рис. 5), что позволяет сделать вывод о структурном переходе

терригенных глинистых минералов в биотит по механизму растворения и синтеза.

При рассмотрении образования биотита важным является вопрос об источнике калия. В качестве такого источника можно рассматривать исходные терригенные глинистые минералы, установленные в осадках из скважины 1037В, в частности иллит и смектит-иллит с соотношением смектитовых и иллитовых слоев 0.60 : 0.40. Во фракции <0.001 мм смектит-иллит составляет 32–45%, а иллита от 18 до 44% при следующем содержании фракции <0.001 мм в разных типах осадков: в алевритовой глине 20–24%, в алеврите 2.3–4%, в глинистом алеврите и алевритовом аргиллите 6.5–8%, в грубозернистом алевролите 0.03% и в алевритовом песчанике 0.9% (см. табл. 1). Эти терригенные глинистые минералы, содержащие калий, в составе фракции <0.001 мм гидротермально измененных осадков из скважины 1038В отсутствуют (см. табл. 6). Более крупная размерная фракция 0.01–0.001 мм, при ее содержании в глинистых осадках в основном от 25% до 60%, и в которой были установлены иллит и смектит-иллит (см. табл. 1), вероятно, также могла служить поставщиком калия при гидротермальном изменении терригенных осадков.

Помимо глинистых минералов, источником калия является также К-полевой шпат. Его содержание в терригенных осадках составляет в среднем 8% (от 4.5% до 14%), он присутствует во всех изученных образцах из скважины 1037В (см. табл. 2), тогда как в большинстве (9 из 11) образцов, отобранных из скважины 1038В, он не сохранился (см. табл. 7).

За высокотемпературной стадией, на которой образовался биотит, последовало быстрое остывание фланга лакколита и соответственно гидротермального флюида. В этих условиях на разных температурных этапах последовательно происходило образование сначала хлорита, затем смектита.

**Новообразованный хлорит.** Биотит является одним из наиболее неустойчивых минералов в постседиментационных процессах и часто замещается хлоритом [Дриц, Коссовская, 1991]. Перестройка структуры биотита, по представлениям этих авторов, происходит следующим образом. При переходе  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  создается избыток положительных валентностей, которые в 2 : 1 слоях биотита компенсируются за счет удаления из межслоевых позиций наименее прочно связанных калия, а из октаэдров части магния и железа. Вместо катионов в межслоевых промежутках

формируются бруситовые слои, и в результате образуется хлорит.

Согласно работе [Zierenberg, Shanks, 2022], в которой представлены результаты изучения гидротермально измененных плейстоценовых осадков из скважины ODP 856А, пробуренной на аналогичном по условиям образования холме (Bent Hill), который расположен в Срединной Долине хребта Хуан де Фука, образование хлорита происходило при температуре выше 200°C. В публикации [Vuatier et al., 1994], посвященной изучению осадков из скважины ODP 858В, которая пробурена на гидротермальном поле в Срединной Долине хребта Хуан де Фука с высоким температурным градиентом (10°C/м), установлена температура образования хлорита 270–330°C

Предположительно, замещение биотита хлоритом в осадках из скважины 1038В произошло также в этом интервале температур 270–330°C. В петрографических шлифах хорошо видно замещение хлоритом биотита вдоль плоскостей спайности (см. рис. 4).

**Новообразованный смектит.** В результате изучения гидротермально измененных осадков из скважины ODP 856А, пробуренной на аналогичном по условиям образования холме (Bent Hill), было установлено, что формирование смектита происходило при температуре 200°C и ниже, при смешении гидротермального раствора с морской водой [Zierenberg, Shanks, 2022]. Мы предполагаем, что в осадках скважины 1038В смектит формировался в аналогичных условиях. Наиболее интенсивное проникновение морской воды происходило в самой нижней части разреза осадков скважины 1038В (образцы 2288А и 3084), судя по высокому содержанию смектита в глинистой фракции образцов, отобранных из этого интервала (см. табл. 3). Большое содержание смектита установлено также в осадках из самой верхней части осадочного разреза (образец 2284), которые контактируют с придонной морской водой.

Важным аргументом, поддерживающим высказанное предположение о происхождении смектита, является то, что на высокотемпературной стадии взаимодействия разогретого под влиянием внедрения базальтового расплава с температурой 1200°C в трог Эсканаба сформировался биотит за счет исходных терригенных глинистых минералов, а также К-полевых шпатов и амфиболов. В этом процессе перечисленные минералы были полностью израсходованы и для

образования смектита оставались только гидротермальный раствор и морская вода.

Происхождение триоктаэдрического смектита в образце 2288А. Во фракции  $<0.001$  мм этого образца установлены биотит и триоктаэдрический смектит, в то время как во всех остальных образцах из скважины 1038В присутствует смектит диоктаэдрический. Кроме того, в образце 2288А нет хлорита, который есть во всех других образцах (см. табл. 6).

В шлифе этого образца установлены обломки пород размером от 0.2 до 0.5 мм, состоящие преимущественно из базальтов и долеритов, как довольно свежих, так и полностью замещенных вторичными продуктами. Мезостазис состоит из зеленовато-желтого бесструктурного тонкодисперсного материала.

Известно, что в измененных базальтах из скважин глубоководного бурения распространенным и часто единственным вторичным глинистым минералом является триоктаэдрический смектит [Kurinosov et al., 2008; Курносов и др., 2020].

Особенность формирования глинистых минералов в плейстоценовых осадках скважины 1038В. Глинистые минералы в осадках скважины 1038В, пробуренной на краю Центрального Холма (трог Эсканаба, спрединговый хребет Горда, Тихий океан), сформировались в специфичных тектономагматических и гидротермальных условиях, которые отличаются от условий их образования в долгоживущих гидротермальных системах, находящихся над магматическими камерами в срединно-океанических хребтах. Специфичные условия заключаются во внедрении в трог Эсканаба, заполненного плейстоценовыми терригенными осадками мощностью 400–600 м, базальтового расплава с температурой  $1200^{\circ}\text{C}$  с образованием лакколита мощностью 75–100 м, что привело к поднятию блока осадков, верхняя часть которого диаметром 1 км приподнялась над дном на 60 м в виде Центрального Холма.

Это тектономагматическое событие сопровождалось образованием по периметру выдавливаемого блока осадков разломной зоны, и появлением в ней центрального канала подъема и разгрузки горячего гидротермального флюида. Гидротермальные растворы взаимодействовали с прилегающими к этому каналу осадками, которые в настоящее время вскрыты скважиной 1038В до глубины 120.50 м. В результате на высокотемпературной стадии взаимодействия гидротермального флюида с осадками сформировался биотит при температуре  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$  за счет

терригенных глинистых минералов, К-полевого шпата и амфиболов. Затем последовало быстрое остывание фланга лакколита и флюида с последовательным формированием сначала хлорита по новообразованному биотиту при температуре предположительно  $270\text{--}330^{\circ}\text{C}$ , а при дальнейшем снижении температуры до  $200^{\circ}\text{C}$  и ниже, образовался диоктаэдрический смектит при смешении гидротермального раствора с морской водой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаружен новообразованный тонкодисперсный биотит, который сформировался в плейстоценовых осадках в специфичных тектономагматических и гидротермальных условиях Центрального Холма.

Внедрение базальтового расплава с температурой  $1200^{\circ}\text{C}$  с образованием лакколита в трог Эсканаба обеспечило высокую температуру ( $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ), необходимую для формирования биотита при взаимодействии разогретого гидротермального раствора, поднимающегося по каналу разгрузки, с прилегающими осадками. В результате биотит формировался над флангом лакколита рядом с гидротермальным источником и в настоящее время распространен по всему разрезу осадков скважины 1038В, пробуренной до глубины 120.50 м. Новообразованный биотит в большинстве изученных образцов почти полностью составляет глинистую фракцию. Образование биотита произошло за счет терригенных глинистых минералов, а также К-полевого шпата и амфиболов.

За высокотемпературной стадией с формированием тонкодисперсного биотита последовало быстрое остывание фланга лакколита. На этом этапе сначала произошло замещение новообразованного биотита хлоритом, предположительно при температуре  $270\text{--}330^{\circ}\text{C}$ , затем при остывании гидротермального флюида до  $200^{\circ}\text{C}$  и ниже сформировался смектит в результате смешения раствора с морской водой, просачивающейся в Центральный Холм.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Т.Д. Зеленовой за выделение из осадков фракций  $<0.001$  и  $0.01\text{--}0.001$  мм, подготовку препаратов для рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии, и Е.В. Покровской за проведение рентгеновских съемок образцов. Благодарим также Н.В. Горькову и В.В. Михеева за обеспечение работы на сканирующем электронном микроскопе и Г.Н. Новикова за участие в редактировании рисунков и фотографий.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-27-00064, <https://rscf.ru/project/23-27-00064/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Научный мир, 2006. 527 с.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюлы, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.
- Сахаров Б.А., Курносов В.Б.* Особенности образования глинистых минералов в осадках из центра гидротермальной системы, скважина 858В, хребет Хуан де Фука // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 2. С. 181–204.
- Сахаров Б.А., Курносов В.Б., Зайцева Т.С., Савичев А.Т., Морозов И.А., Коршунов Д.М.* Аутигенный биотит из гидротермально измененных терригенных осадков Центрального Холма (трог Эсканаба, хребет Горда, Тихий океан, скважина ODP 1038В) // Литология и полез. ископаемые. 2024. № 3. С. 301–316.
- Buatier M.D., Karpoff A.M., Boni M. et al.* Mineralogical and petrographic records of sediment–fluid interaction in the sedimentary sequence at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 133–154.
- Campbell A.C., German Ch.R., Palmer M.R. et al.* Chemistry of hydrothermal fluids from Escanaba Trough, Gorda Ridge / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 201–222.
- Curray J.R., Moore D.G., Aguayo J.E. et al.* Init. Repts. DSDP. 64. Pt. 1. Washington: U.S. Govt. Printing Office, 1982. 507 p.
- Davis E.E., Mottl M.J., Fisher A.T. et al.* Proc. ODP. Init. Repts., 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1992. 1026 p.
- Davis E.E., Becker K.* Thermal and tectonic structure of Escanaba Trough: New heat flow measurements and seismic-reflection profiles / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 45–64.
- Doebelin N., Kleeberg R.* Profex. A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 1573–1580.
- Drits V.A., Tchoubar C.* X-Ray diffraction by disordered lamellar structures. Heldenberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Fouquet Y., Zierenberg R.A., Miller D.J. et al.* Proc. ODP, Init. Repts., 169: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1998. 592 p.
- Goodfellow W.D., Peter J.M.* Geochemistry of hydrothermally altered sediment, Middle Valley, northern Juan De Fuca Ridge / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 207–289.
- Kurnosov V., Murdmaa I., Rosanova T. et al.* Mineralogy of hydrothermally altered sediments and igneous rocks at Site 856–858, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 113–131.
- Kurnosov V., Zolotarev B.P., Artamonov A.V. et al.* Alteration effects in the upper oceanic crust – data and comments. Moscow: GEOS, 2008. 1054 p. [http://www.ginras.ru/files/docs/publications/TechNote\\_AlterationEffects.pdf](http://www.ginras.ru/files/docs/publications/TechNote_AlterationEffects.pdf)
- Lackschewitz K.S., Singer A., Botz R. et al.* Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba Trough, Gorda Ridge, Northeast Pacific Ocean / Eds R.A. Zierenberg, Y. Fouquet, D.J. Miller, W.R. Normark // Proc. ODP, Sci. Results, 169: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 2000. P. 1–24.
- Moore D.M., Reynolds R.C.J.* X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals / 2nd ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 1999.
- Morton J.L., Fox Ch.G.* Structural setting and interaction of volcanism and sedimentation at Escanaba Trough: Geophysical Results / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 21–43.
- Normark W.R., Gutmacher Ch.E., Zierenberg R.A., Wong F.L., Rosenbauer R.J.* Sediment fill of Escanaba Trough / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 91–129.
- Post J.E., Bish D.L.* Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data // Rev. Mineral. 1989. V. 20. P. 277–308. [CrossRef]
- Ross S.L., Zierenberg R.A.* Volcanic geomorphology of SESCA and NESCA sites, Escanaba Trough / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 143–152.

*Sakharov B.A., Lanson B.* X-ray identification of mixed-layer structures. Modeling of diffraction effects. Chapter 2.3. Handbook of Clay Science. Part B. Techniques and Applications / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.

*Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126–1128.

*Zierenberg R.A., Shanks W.C. III, Koski R.A., Morton J.L. III.* Genesis of massive sulfide deposits on a sediment-covered spreading center, Escanaba trough, 41N, Gorda Ridge // Econ. Geol. 1993. V. 88. P. 2069–2098.

*Zierenberg R.A., Shanks W.C. III.* Sediment alteration associated with massive sulfide formation in Escanaba Trough, Gorda Ridge; the importance of sea-water mixing and magnesium metasomatism / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 250–278.

*Zierenberg R.A., Morton J.L., Koski R.A., Ross S.L.* Geologic Setting of Massive Sulfide Mineralization in Escanaba Trough / Eds J.L. Morton, R.A. Zierenberg, C.A. Reiss // Geologic, Hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California. U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 171–197.

## PECULIARITIES OF CLAY MINERALS FORMATION IN THE PLEISTOCENE SEDIMENTS UNDER SPECIFIC TECTONOMAGMATIC AND HYDROTHERMAL CONDITIONS OF THE CENTRAL HILL (ESCANABA TROUGH, GORDA RIDGE, PACIFIC OCEAN). COMMUNICATION 1. HOLE ODP 1038B

**V. B. Kurnosov<sup>1</sup>\*, B. A. Sakharov<sup>1</sup>\*\*, Yu. I. Konovalov<sup>1</sup>,  
A. T. Savichev<sup>1</sup>, I. A. Morozov<sup>2</sup>, D. M. Korshunov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Geological Institute, Russian Academy of Sciences,  
Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

\*e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru

\*\*e-mail: sakharovba@gmail.com

Using a complex of analytical methods, clay minerals were studied in Pleistocene sediments from Hole ODP 1038B, 120.50 m deep, drilled on the northwestern edge of the Central Hill, located in the Escanaba Trough (Gorda Ridge) near a hydrothermal source with a temperature of 108°C, as well as in Pleistocene background terrigenous sediments from reference Hole ODP 1037B, drilled in the Escanaba Trough, 5 km south of Central Hill. The association of terrigenous clay minerals in sediments from Hole 1037B consists of mixed-layer smectite-illites, smectite, chlorite, illite, and kaolinite. In sediments from Hole 1038B in the interval from the bottom surface to a depth of 5–7 m, clay minerals are terrigenous. In the rest of the sedimentary section, clay minerals are represented by newly formed biotite, chlorite, and dioctahedral smectite. Their formation occurred under the conditions that arose during the intrusion of basaltic melt into the Escanaba trough with the formation of a laccolith and the subsequent rapid cooling of its flank; the intrusion was accompanied by the ascent of high-temperature hydrothermal fluid in the central discharge channel, interacting with the adjacent sediments. As a result, at the high-temperature stage of this interaction, finely dispersed biotite was formed in the sediments due to the original terrigenous clay minerals, K-feldspar and amphiboles. Then, at the rapid cooling of the hydrothermal fluid to a temperature presumably 270–330°C, partial replacement of biotite by chlorite. With further rapid cooling of the hydrothermal fluid to a temperature of 200°C and below and its mixing with sea water seeping into the sediments of the Central Hill, smectite was formed.

*Keywords:* clay minerals, Central Hill, Escanaba Trough, Gorda Ridge, deep-sea holes

УДК 552.124.22

## СОРБЦИЯ-ДЕСОРБЦИЯ КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ КОРКАМИ ГАЙОТА ГОВОРОВА МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР ТИХОГО ОКЕАНА

© 2024 г. Г. В. Новиков<sup>а,\*</sup>, О. Ю. Богданова<sup>а</sup>, Н. В. Лобус<sup>а</sup>, А. О. Румянцева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,  
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

<sup>б</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований по сорбции и десорбции катионов редкоземельных металлов (РЗМ) кобальтоносными железомарганцевыми корками (КМК) гайота Говорова. Установлено, что сорбция катионов РЗМ протекает на рудных минералах КМК Fe-вернадите, вернадите, Mn-ферроксигите, гетите. Корки характеризуются высокой обменной емкостью — 1.78–3.57 мг-экв/г, которая возрастает в ряду: (Dy < Gd < Lu < Sm < Nd < Y, La < Eu) << Ce. Сорбция катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному необратимому механизму. Обменный комплекс рудных минералов состоит из катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, которые вносят 97–98% в их суммарную емкость. Для корок характерна групповая сорбция катионов РЗМ из многокомпонентных водных растворов солей металлов. Селективность рудных марганцевых и железистых минералов корок к катионам РЗМ значительно выше, чем к главным катионам океанской воды. Из экспериментальных данных по десорбции сорбированных катионов РЗМ раствором NaCl следует необратимое их поглощение рудными минералами, упрочение химической связи сорбированных катионов РЗМ с основными элементами структуры этих минералов с течением времени. Важным свойством рудных, прежде всего марганцевых, минералов является их химическая и структурная устойчивость в водных растворах электролитов. Это позволяет предположить многократное использование железомарганцевых корок в качестве сорбентов катионов РЗМ.

**Ключевые слова:** железомарганцевые корки, гайот Говорова, рудные марганцевые и железистые минералы, катионы редкоземельных, тяжелых металлов, сорбция, десорбция, обменная емкость

**DOI:** 10.31857/S0024497X24050068 **EDN:** YPIXVC

Кобальтоносные железомарганцевые корки (КМК) распространены во всех океанах планеты Земля — Тихом, Индийском, Атлантическом и Северном Ледовитом [Батулин, 1993; Гайоты ..., 1995; Железомарганцевые ..., 1990; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005, 2018; Aplin, Cronan, 1985; Fukami et al., 2022; Hein, Koschinsky, 2014; Hein et al., 2012, 2017; Josso et al., 2021b; Koschinsky, Hein, 2017; Lee et al., 2019; Menendez, 2017; Park et al., 2023; Prakash et al., 2020; Schier et al., 2021; Yang et al., 2019 и др.]. Корки расположены на поверхности различных типов субстратов подводных гор и гайотов на глубинах от 700–900 до 6000 м, однако потенциально промышленные железомарганцевые корки-руды приурочены

к батиметрическому интервалу 1000–3500 м. Субстратами коренных пород гор являются эдафогенные брекчии, измененные базальты, вулканокластические породы, известняки (нередко фосфатизированные).

За последние 25–30 лет значительно возросло количество публикаций по железомарганцевым коркам, которые рассматриваются как потенциальное минеральное сырье на такие стратегически важные металлы как Co, Ni, Mo, редкоземельные металлы (РЗМ), Y, Pt, содержания которых в корках значительно превосходят их аналоги в пелагических железомарганцевых конкрециях, низкотемпературных гидротермальных

отложениях, глубоководных полиметаллических сульфидах, донных осадках из различных районов Мирового океана. Вместе с тем, в большинстве опубликованных работ в той или иной степени приводятся результаты сразу по нескольким аспектам изучения железомарганцевых корок: условиям залегания в месте отбора проб, распределению на вершинах и склонах гор и гайотов, морфологии, текстурно-структурным особенностям, минеральному составу, химическому составу в целом и распределению цветных, редких, редкоземельных металлов и платиноидов по разрезу корки, ее возрасту, механизмам образования корок и механизмам концентрирования в них катионов металлов, технологиям добычи и переработки и другим [Авдонин и др., 2014; Батулин, 1993; Гайоты ..., 1995; Железомарганцевые ..., 1990; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005, 2018; Успенская, Скорнякова, 1991; Bau et al., 2014; Burns, Burns, 1979; Cronan, 1992; Glasby, 2000; Halbach et al., 1981, 1989; Hein et al., 1997, 2000; de Matos et al., 2023; Park et al., 2023; Takahashi et al., 2007; Zhou et al., 2023].

Важнейшими направлениями исследований железомарганцевых корок являются процессы образования рудных минералов марганца и железа и механизмы концентрирования в них катионов металлов, в том числе, катионов редкоземельных металлов. Первому из упомянутых вопросов посвящено множество публикаций, основу которых составляют работы теоретической направленности, рассматривающие процесс железомарганцевого рудообразования в глобальном геологическом масштабе и времени [Андреев, 1994; Батулин, 1993; Богданов и др., 1990; Волков, 1980; Кронен, 1982; Мельников, 2005; Скорнякова, 1984; Условия ..., 1987; Bau et al., 2014; Giovanoli, 1980; Glasby, 1976; Halbach, Puteanus, 1984; Halbach et al., 1981, 1989, 2017; Hein, Koschinsky, 2014 и др.]. В настоящее время считается, что рудные минералы корок, состоящие из гидратированного диоксида марганца и гидроксидов железа, осаждались из морской воды в виде первоначально коллоидных частиц в толще воды, на поверхности твердых субстратов подводных гор. При этом, скорость роста корок низкая и составляет не более 1–5 мм в миллион лет.

Не менее актуальной задачей изучения железомарганцевых корок является вопрос установления механизмов концентрирования и форм нахождения ионов металлов в марганцевых и железистых минералах. Исходя из океанских условий, ионы металлов различной химической природы в исследуемых отложениях могут накапливаться:

1) соосаждением с Mn- и Fe-фазами, 2) за счет первоначального образования поверхностных комплексов с функциональными группами гидроксидов железа и гидратированного диоксида марганца с последующим включением в эти фазы, 3) за счет сорбции на образовавшихся минеральных частицах. Сорбционный механизм концентрирования ионов металлов рудными минералами ЖМО представляется наиболее вероятным и практически достижимым, тем более что геологически длительный процесс их формирования должен достаточно удовлетворительно коррелировать с кинетикой поглощения ионов металлов. Это теоретическое положение постулируется многими отечественными и зарубежными исследователями [Богданов и др., 1987; Волков, 1980; Кронен, 1982; Рой, 1986; Bau et al., 2014; Burns, Burns, 1975; Glasby, 1984; Halbach, 1986; Halbach et al., 1981; Hein, Koschinsky, 2014 и др.].

Несмотря на довольно оптимистичный вывод о сорбционном концентрировании катионов металлов, изучение ионообменных свойств корок относительно катионов редкоземельных металлов проводилось в достаточно ограниченном объеме и на синтетических Mn- и Fe-фазах – аналогах рудных минералов железомарганцевых корок [De Carlo, 1990; De Carlo, Koeppenkastor, 1990; De Carlo et al., 1998; Davranche et al., 2004, 2005, 2008; Giovanoli, 1980; Koeppenkastor, De Carlo, 1992, 1993; Ohta, Kawabe, 2000, 2001; Quinn et al., 2006a, 2006b, 2007; Tanaka et al., 2010]. Однако, следует отметить, что синтезированные соединения соответствовали мономинеральным фазам, состоящими из  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (вернадита), 7 Å Mn-фазы (бернессита), гетита ( $\alpha$ -FeOOH) и гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), тогда как рудная компонента ЖМО представлена большим числом Mn- и Fe-минералов, находящихся в ультратонком сростании в различных сочетаниях и соотношениях. Проведенные исследования можно охарактеризовать как “качественный” эксперимент / установлен сам факт сорбционного концентрирования катионов редкоземельных металлов и определены две–три сорбционные характеристики железомарганцевых корок.

Непосредственное изучение сорбционных свойств железомарганцевых корок относительно катионов редкоземельных металлов было проведено на образцах корок поднятия Маркус-Уэйк и гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана [Новиков и др., 2019, 2023]. Установлены несколько сорбционных характеристик рудных минералов корок, из которых выделим основные: 1) катионы РЗМ растворов интенсивно обмениваются с катионами обменного комплекса рудных

минералов корок ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); 2) равновесная обменная емкость рудных минералов по катионам РЗМ составляет 1.67–3.28 мг-экв/г и возрастает от  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Ce}^{3+}$ ; 3) поглощение катионов РЗМ протекает по ионо-обменному эквивалентному механизму, в случае с катионами  $\text{Ce}^{3+}$  – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов; 4) поглощенные катионы РЗМ в составе рудных минералов могут находиться как в сорбированной, так и в химически связанной форме.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции катионов редкоземельных металлов на рудных минералах железомарганцевых корок гайота Говорова Магеллановых гор из растворов разного солевого состава и установление химической и структурной устойчивости этих минералов в растворах. Особая значимость исследований состоит в нахождении данного гайота в Российском Разведочном Районе по изучению кобальтоносных железомарганцевых корок.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования являлись образцы гидрогенных кобальтоносных железомарганцевых корок – 08Д106, 08Д115, 08Д122, 08Д127-2, 08ДМТП02-3, отобранных с гайота Говорова Магеллановых гор Тихого океана. Подробное описание условий залегания, текстурно-структурных особенностей, минерального и химического состава данных корок приведено в работе [Novikov et al., 2021]. В настоящей статье приведем только основные химико-минералогические характеристики исследуемых корок, необходимые для объяснения полученных результатов сорбционных исследований.

Минеральный состав железомарганцевых корок в исходном состоянии и продуктах обменных реакций (катионных формах) изучен в сертифицированном отделе минералогии ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского на рентгеновском дифрактометре X' Pert Panalytical, Нидерланды, условия съемки: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение 50 kV, сила тока 40 А. В результате минералогических исследований установлено, что основными рудными минералами корок являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит и Mn-ферроксицит и в меньшем количестве достаточно структурно упорядоченный вернадит. В виде примеси в образцах 08Д106 и 08Д115

присутствует асболан-бузерит, в образцах 08Д115 и 08МТП02-3 – бузерит-I. В сравнительно меньшем количестве по сравнению с Mn-ферроксицитом в образцах 08Д106, 08Д115 и 08Д127-2 содержится гетит. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [Богданов и др., 1998; Железомарганцевые ..., 1990; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005, 2018; Мельников, Плетнев, 2009; Мельников, Седышева, 2014; Новиков и др., 2014], что позволяет считать изученные корки типичными как для данного гайота, так и в целом для гайотов Магеллановых гор Тихого океана.

Результаты химического анализа (табл. 1) свидетельствуют, что содержание Fe в исследуемых образцах корок достаточно стабильно и изменяется в пределах 10.83–14.45 мас. %, содержание Mn находится в более широком интервале значений – 9.40–22.16 мас. %. При этом близкое содержание Mn наблюдается в образцах 08Д115 и 08Д127-2 и в образцах 08Д106 и 08МТП02-3. Практически одинаковое содержание Co, Ni, Cu и Zn отмечено в образцах 08Д115, 08Д127-2 и 08МТП 02-3, в образце 08Д106 оно существенно меньше. Наиболее стабильно в корках содержание Sr, Ba, Pb, Mg и K, что позволяет считать их практически постоянными величинами, тогда как содержание Na и Ca изменяется в широком диапазоне значений.

Проведение экспериментов по сорбционному концентрированию катионов редкоземельных металлов и иттрия проводилось из одно- и многокомпонентных растворов. Изучение сорбции катионов РЗМ из концентрированных (однокомпонентных) растворов позволяет, в отсутствие влияния возможных конкурирующих катионов металлов (кроме  $\text{H}^+$ ), определить максимальную равновесную статическую обменную емкость (поглотительную способность), состав обменного комплекса и реакционную способность катионов металлов рудных минералов железомарганцевых корок. В данных экспериментах использовались следующие растворы солей редкоземельных металлов: 0.5M  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 0.5M  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0.15M  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и 0.25M хлоридные растворы  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эксперименты проводились в соответствии с методическими рекомендациями, разработанными для изучения сорбционных свойств океанских железомарганцевых отложений [Новиков, 2005]. Условия их проведения были следующие: статический режим сорбции, время получения катионных форм железомарганцевых корок составляло 12–14 сут при соотношении фаз ( $\text{ж} : \text{т}$ ) = 100

Таблица 1. Содержание катионов металлов в железомарганцевых корках гайота Говорова до и после сорбции катионов редкоземельных металлов

Катион M <sup>n+</sup>	Образцы															
	08Д106				08Д115				08Д127-2				08МТП02-3			
	до сорбции	после сорбции	коэффициент обогащения	обменная ем- кость, мг-экв/г	до сорбции	после сорбции	коэффициент обогащения	обменная ем- кость, мг-экв/г	до сорбции	после сорбции	коэффициент обогащения	обменная ем- кость, мг-экв/г	до сорбции	после сорбции	коэффициент обогащения	обменная ем- кость, мг-экв/г
Fe <sup>3+</sup>	14.45	66 972	475	2.26	10.83	64 377	253	2.18	11.00	66 310	337	2.24	11.08	67 482	412	2.28
ΣMn*	13.45	109 750	490	2.36	22.16	100 493	368	2.17	20.39	105 022	453	2.27	9.40	102 528	450	2.17
Mn <sup>2+</sup>	0.28	161 728	217	3.46	0.64	149 257	120	3.20	0.56	166 755	165	3.57	0.22	109 237	160	3.13
Co <sup>2+</sup>	0.34	106 385	607	2.21	0.53	108 485	616	2.26	0.53	102 669	626	2.14	0.50	111 715	546	2.28
Ni <sup>2+</sup>	0.26	114 160	3388	2.28	0.60	106 542	3372	2.13	0.53	108 760	3554	2.17	0.49	119 570	2880	2.23
Cu <sup>2+</sup>	0.078	121 148	13 767	2.39	0.15	115 244	14 054	2.28	0.14	115 615	14 452	2.28	0.11	102	12 327	2.36
Pb <sup>2+</sup>	0.12	104 075	2602	1.98	0.16	103 382	2688	2.01	0.13	100 129	2706	1.91	0.12	964	2324	1.96
Ba <sup>2+</sup>	0.12	111 269	3179	2.06	0.17	103 558	2791	1.91	0.15	96 646	2826	1.78	0.12	105 234	2733	1.94
Sr <sup>2+</sup>	0.12	130 409	44 968	2.24	0.14	127 385	37 466	2.18	0.12	126 013	40 650	2.16	0.11	116 877	37 702	2.00
Ca <sup>2+</sup>	2.10				3.16				3.16				2.54			
Mg <sup>2+</sup>	0.86				0.97				0.92				0.89			
Na <sup>+</sup>	1.41				0.79				1.34				1.44			
K <sup>+</sup>	0.39				0.38				0.40				0.43			
Y <sup>3+</sup>	141				254				197				164			
La <sup>3+</sup>	224				273				232				228			
Ce <sup>3+</sup>	746				1227				1017				923			
Nd <sup>3+</sup>	175				176				164				200			
Sm <sup>3+</sup>	33.7				31.6				30.6				38.8			
Eu <sup>3+</sup>	8.8				8.2				8.0				9.7			
Gd <sup>3+</sup>	40.1				39.2				37.1				44.3			
Dy <sup>3+</sup>	35.1				37.1				34.2				38.5			
Lu <sup>3+</sup>	2.9				3.4				3.1				3.1			

Примечание. Содержание катионов с Fe по К даны в мас. %, остальных в г/г.

и температуре растворов  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , класс крупности корок 0.5–0.25 мм. Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов с различными их концентрациями проводилась с целью определения емкостных и кинетических показателей при совместном их извлечении из таких растворов. Десорбция поглощенных катионов РЗМ осуществлялась следующим образом. В качестве элюентов использовали 0.45 М раствор NaCl (имитирующий в первом приближении состав океанской воды с соленостью 35‰ и не содержащий катионы тяжелых, редких, редкоземельных металлов) и 2 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; время взаимодействия фаз составляло 4 ч, температура растворов  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , соотношение фаз (ж : т) = 100.

Определение содержаний катионов редкоземельных, тяжелых, щелочных и щелочно-земельных металлов в исходных железомарганцевых корках и в продуктах ионообменных реакций выполнено методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. В качестве эталонов использован стандартный образец ООПЕ-604 (железомарганцевые корки). Концентрации перешедших из твердой фазы катионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов определяли из равновесных растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Сорбция катионов редкоземельных металлов из концентрированных растворов их солей*

Взаимодействие растворов солей редкоземельных металлов с рудными минералами железомарганцевых корок гайота Говорова приводит к их интенсивному поглощению. Как видно из данных табл. 1, содержание всех катионов РЗМ в корках возрастает на несколько порядков. Наиболее значимые результаты наблюдаются для катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ , содержание которых возрастает от первых г/т до сотен тысяч г/т. Соответственно наибольшие коэффициенты обогащения корок также характерны для этих же катионов металлов (см. табл. 1).

Значения обменной емкости рудных минералов по каждому сорбированному катиону редкоземельного металла достаточно стабильны, близки между собой и составляют 1.78–3.57 мг-экв/г (см. табл. 1, рис. 1). Следовательно, поглощательная способность корок не зависит от их расположения на гайоте, а определяется физико-химическими и кристаллохимическими свойствами слагающих эти корки рудных минералов. Исходя из полученных значений емкости рудных минералов из корок гайота Говорова, составлен следующий ряд ее возрастания:



из которого видно, что катионы редкоземельных металлов можно подразделить на две группы:

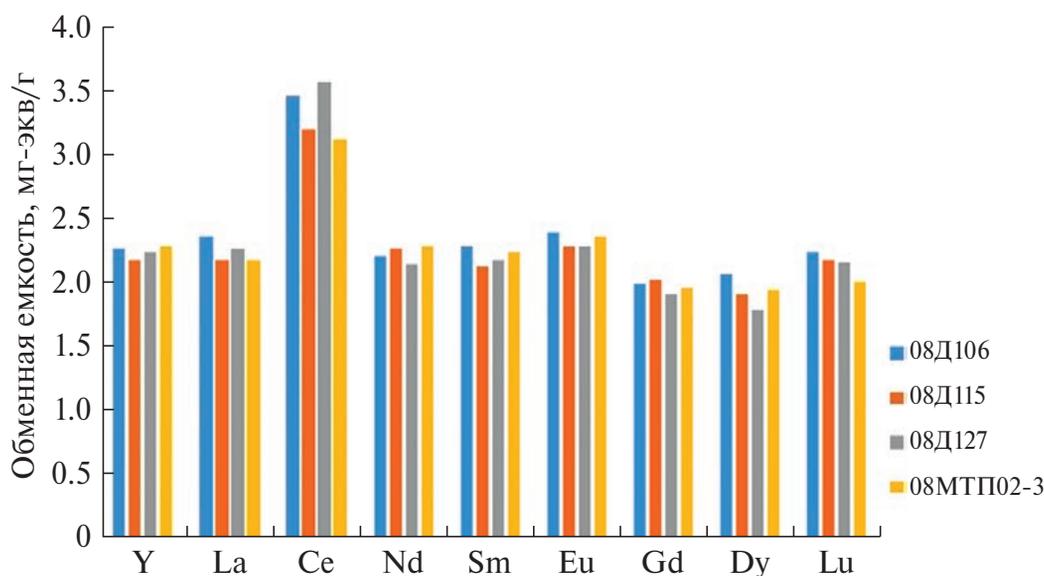
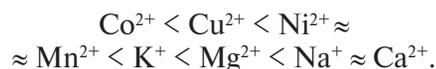


Рис. 1. Обменная емкость рудных минералов корок гайота Говорова по катионам редкоземельных металлов.

первая состоит практически из всех РЗМ (перечислены в скобках), вторая – катионы  $\text{Ce}^{3+}$ . Наименьшей емкостью рудные минералы корок обладают по катионам  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ , максимальной емкостью – по катионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Остальные катионы РЗМ могут меняться местами (если рассматривать отдельно для каждого образца) из-за близких величин обменной емкости рудных минералов, что не имеет принципиального значения. Кроме того, не отмечается каких-либо различий в поглотительной способности рудных минералов корок в отношении легких ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) и тяжелых ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) катионов редкоземельных металлов.

Сорбция всех катионов редкоземельных металлов корками в каждом образце сопровождается интенсивным извлечением из них катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , которые и составляют обменный комплекс рудных минералов, слагающих корки (табл. 2), показано на примере образцов 08Д106, 08Д127-2). Вклад перечисленных катионов металлов в емкость рудных минералов составляет 97.5–99.0%. Наибольшая доля в емкости

(в мг-экв/г) рудных минералов принадлежит катионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Из катионов тяжелых ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) металлов, которые входят в рудные минералы корок, в растворы солей редкоземельных металлов переходят в основном катионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , особенно при сорбции катионов  $\text{Ce}^{3+}$ , однако их суммарная доля в емкости рудных минералов не превышает 1.0–2.5%. Из полученных данных следует, что наибольшей реакционной способностью в рудных минералах корок обладают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, наименьшей – катионы тяжелых металлов:



*Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных водно-солевых растворов*

Эффективность любого сорбента, в том числе и природного, оценивается по результатам селективного извлечения соответствующих катионов металлов из многокомпонентных

**Таблица 2.** Содержание (мас. %) элементов в железомарганцевых корках гайота Говорова после сорбции катионов РЗМ

Элемент	Исходные корки	Катионные формы в корках					
		Y	La	Ce	Sm	Eu	Lu
образец 08Д106							
Ca	2.10	0.34	0.38	0.33	0.48	0.36	0.25
Mg	0.86	0.17	0.15	0.12	0.13	0.17	0.14
Na	1.41	0.11	0.022	0.37	0.021	0.09	0.018
K	0.40	0.12	0.072	0.12	0.061	0.11	0.066
Y	0.014	<b>6.70</b>	0.012	0.014	0.013	0.012	0.014
La	0.022	0.020	<b>10.98</b>	0.020	0.021	0.019	0.020
Ce	0.075	0.072	0.071	<b>16.17</b>	0.074	0.071	0.075
Sm	0.0033	0.0030	0.0030	0.076	<b>11.41</b>	0.0032	0.0031
Eu	0.00088	0.00085	0.00083	0.00085	0.00085	<b>12.11</b>	0.00086
Lu	0.0003	0.00027	0.0003	0.00028	0.0003	0.0002	<b>13.04</b>
образец 08Д127-2							
Ca	3.16	1.84	1.19	1.65	1.30	1.35	1.36
Mg	0.92	0.24	0.22	0.17	0.22	0.22	0.19
Na	1.35	0.11	0.041	0.59	0.045	0.10	0.053
K	0.40	0.15	0.094	0.14	0.09	0.14	0.095
Y	0.0197	<b>6.63</b>	0.019	0.0188	0.0194	0.0192	0.0195
La	0.023	0.023	<b>10.50</b>	0.021	0.022	0.022	0.021
Ce	0.102	0.0997	0.100	<b>16.68</b>	0.100	0.098	0.097
Sm	0.0030	0.0030	0.0028	0.0026	<b>10.87</b>	0.0030	0.0027
Eu	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	<b>11.56</b>	0.0008
Lu	0.0003	0.00027	0.00028	0.0003	0.00027	0.00028	<b>12.60</b>

солевых растворов. Для решения данной задачи были приготовлены модельные растворы разного состава: из шламовых и рудничных вод двух предприятий Дальнего Востока и океанской воды.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района (Дальний Восток). Состав данного раствора содержал легкие, средние и тяжелые катионы редкоземельных металлов –  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ , концентрации которых приведены в табл. 3. Концентрации катионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в этом же растворе составляли соответственно 20,4, 10,1 и 44,0 мкг/л. В течение всего времени сорбции катионов редкоземельных металлов проводился контроль pH растворов, значения которых приведены в табл. 4. Эксперименты по сорбции катионов редкоземельных металлов проводились на образцах корок в статическом режиме при интенсивном перемешивании фаз и их соотношении равном 125.

Сорбция катионов редкоземельных металлов на корках гайота Говорова характеризуется как общими тенденциями, так и своими особенностями. К первым относятся два аспекта. Во-первых, с первых же минут взаимодействия корок с модельными растворами шахтных вод осуществляется групповая сорбция всех катионов редкоземельных и тяжелых металлов (табл. 5). Во-вторых, результаты сорбции катионов редкоземельных металлов свидетельствуют о высоком

их извлечении из раствора: от >80 до 100% – в интервале времени от 1–3 до 6 ч взаимодействия фаз. Особенности процесса сорбции катионов редкоземельных металлов из модельных растворов шахтных вод Кавалеровского и Дальнегорского районов рассмотрим отдельно на корках каждого образца.

Сорбция катионов РЗМ на образцах 08Д106 и 08Д115 характеризуется постоянным, достаточно равномерным увеличением их извлечения из раствора (рис. 2а, 2б), тогда как на двух других образцах корок поглощение катионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  после первого часа сорбции резко снижается до значений равных (обр. 08Д127-2) или меньших (обр. 08МТП02-3) чем за 15 мин сорбции (см. рис. 2в, 2г). Затем извлечение вновь резко возрастает уже до предельных (>95%) значений. Для остальных катионов редкоземельных металлов данный эффект незначителен. Необычно ведут себя катионы  $\text{Sm}^{3+}$ , полное (100%) извлечение которых на образцах корок достигается за разное время сорбции: на образцах 08Д115 и 08Д127-2 – за 30 мин, на образце 08Д106 за 60 мин, на образце 08МТП02-3 – за 3 ч и остается постоянным в течение 1 сут (см. табл. 5). Исключение составляет образец 08Д127-2, на котором сорбция катионов  $\text{Sm}^{3+}$  составляет 80% в интервале времени 30 мин–6 ч. В то же время, самая низкая скорость сорбции катионов  $\text{Sm}^{3+}$  отмечается в образце 08Д106 – за первые 30 мин их

**Таблица 3.** Состав модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского районов (Дальний Восток)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Ca	Mg	Na	K
мкг/л													мг/л			
Кавалеровский район																
13.8	28.1	–	16.8	0.50	0.44	0.61	–	0.44	–	–	–	0.23	50	5.0	5.0	1.0
Дальнегорский район																
263	563	0.37	371	124	59.1	110	1.10	124	0.20	0.126	1.10	35	50	5.0	5.0	1.0

**Таблица 4.** Значения pH модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского района в течение времени сорбции катионов РЗМ

Исходный раствор	Время сорбции					
	15	30	60	3	6	1
	мин			ч		
Шламовые воды Кавалеровского района						
6.25	6.50	7.25	6.65	6.72	6.82	6.85
Шламовые воды Дальнегорского района						
6.53	6.85	7.15	6.95	7.00	7.12	7.10

**Таблица 5.** Степень извлечения (%) катионов редкоземельных и тяжелых металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района железомарганцевыми корками гайота Говорова

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов (РЗМ – M <sup>3+</sup> ; Co, Ni, Cu – M <sup>2+</sup> )										
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu	Co	Ni	Cu
образец 08Д106											
15 мин	87.7	81.9	89.9	40.0	77.3	77.7	78.0	87.0	68.6	48.4	81.6
30 мин	89.9	64.8	91.6	48.0	81.3	86.3	85.7	82.6	92.2	28.3	86.3
1 ч	99.3	99.3	99.4	100	98.6	98.0	96.3	98.3	98.5	90.2	97.7
3 ч	99.3	99.3	99.4	100	96.8	96.9	97.3	98.3	98.2	92.0	97.7
6 ч	97.8	98.6	98.2	100	96.1	92.8	94.6	97.0	97.5	90.2	95.7
1 сут	99.3	99.3	98.8	100	97.7	96.4	95.7	98.3	97.8	92.9	97.7
образец 08Д115											
15 мин	76.8	65.8	81.0	78.4	73.6	79.5	84.7	73.9	86.8	55.8	73.2
30 мин	97.8	96.8	98.2	100	81.8	90.1	88.6	95.6	97.5	82.1	95.2
1 ч	98.5	98.6	98.2	100	95.9	93.8	92.0	96.5	97.5	93.2	95.7
3 ч	97.8	98.2	98.2	100	97.8	92.3	91.0	94.8	98.3	93.2	95.5
6 ч	99.3	99.3	98.8	100	98.0	96.4	96.0	98.3	98.7	94.7	97.7
1 сут	98.5	98.6	98.8	100	90.5	94.8	93.4	97.4	98.4	95.6	97.3
образец 08Д127-2											
15 мин	97.2	95.7	97.9	86.6	82.3	86.4	84.0	96.5	94.1	59.4	94.1
30 мин	98.5	96.8	98.8	100	84.1	95.1	93.2	100.0	97.5	75.2	97.0
1 ч	94.9	91.5	94.5	80.0	87.0	77.0	72.3	89.6	93.6	73.2	89.9
3 ч	97.1	97.5	97.0	80.0	85.7	86.2	83.6	93.9	95.6	81.2	94.3
6 ч	98.5	98.9	98.2	100	97.0	93.8	92.7	97.4	97.8	90.1	96.6
1 сут	98.5	98.6	98.8	100	97.7	95.6	94.5	97.8	98.1	93.0	97.5
образец 08МТП02-3											
15 мин	94.2	91.1	95.2	60.0	86.3	68.8	61.3	95.6	90.7	30.7	92.7
30 мин	95.6	92.5	96.4	80.0	86.3	77.0	72.7	95.6	91.2	40.0	86.1
1 ч	92.0	93.2	91.6	60.0	86.3	66.2	58.4	84.8	83.8	45.5	86.8
3 ч	98.5	98.9	98.2	100	95.7	93.7	93.3	95.6	99.9	90.1	96.3
6 ч	98.5	98.9	98.8	100	97.3	95.6	94.5	97.8	99.9	91.1	97.2
1 сут	99.3	99.3	99.4	100	99.3	96.7	96.1	98.7	99.9	99.9	98.0

извлечение из раствора составляет не более 50% (см. рис. 2а).

Кинетической особенностью процесса сорбции для изученных корок, кроме образца 08Д106, является время, при котором сначала (30 мин) отмечается максимальное извлечение катионов РЗМ из раствора, затем (60 мин) в большей или меньшей степени его уменьшение. Объяснение данного эффекта вытекает из анализа двух характеристик – рН и концентраций катионов металлов в растворе. Контроль значений рН растворов в течение всего времени экспериментов показал, что разница значений после соответствующего времени сорбции (15, 30 мин и т.д.) на каждой из корок отличалась не более чем на 0.05–0.1 единицы. При этом было установлено, что после 30 мин сорбции катионов РЗМ рН раствора увеличился на 1.0 относительного исходной величины – с 6.25 до 7.25, после 60 мин он снизился

до 6.65 и в конце эксперимента (1 сут) составил 6.85 (см. табл. 4). Вместе с тем, повышению рН раствора до 7.25 соответствует максимальное выщелачивание катионов обменного комплекса рудных минералов корок, что подтверждается увеличением их концентраций в растворе. Ранее [Новиков, 1998], при изучении кинетики сорбции катионов тяжелых металлов на железомарганцевых корках подобного минерального состава, был получен аналогичный результат. Следовательно, можно сделать еще один важный вывод – селективность рудных минералов корок к катионам редкоземельных металлов более проявлена в значительно большей степени, чем к катионам Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> раствора, и хотя уровень концентрации последних на 2–3 порядка выше, они, тем не менее, не являются конкурирующими по отношению к катионам РЗМ. Кроме того, при наличии в растворах катионов тяжелых металлов в концентрациях, сопоставимых

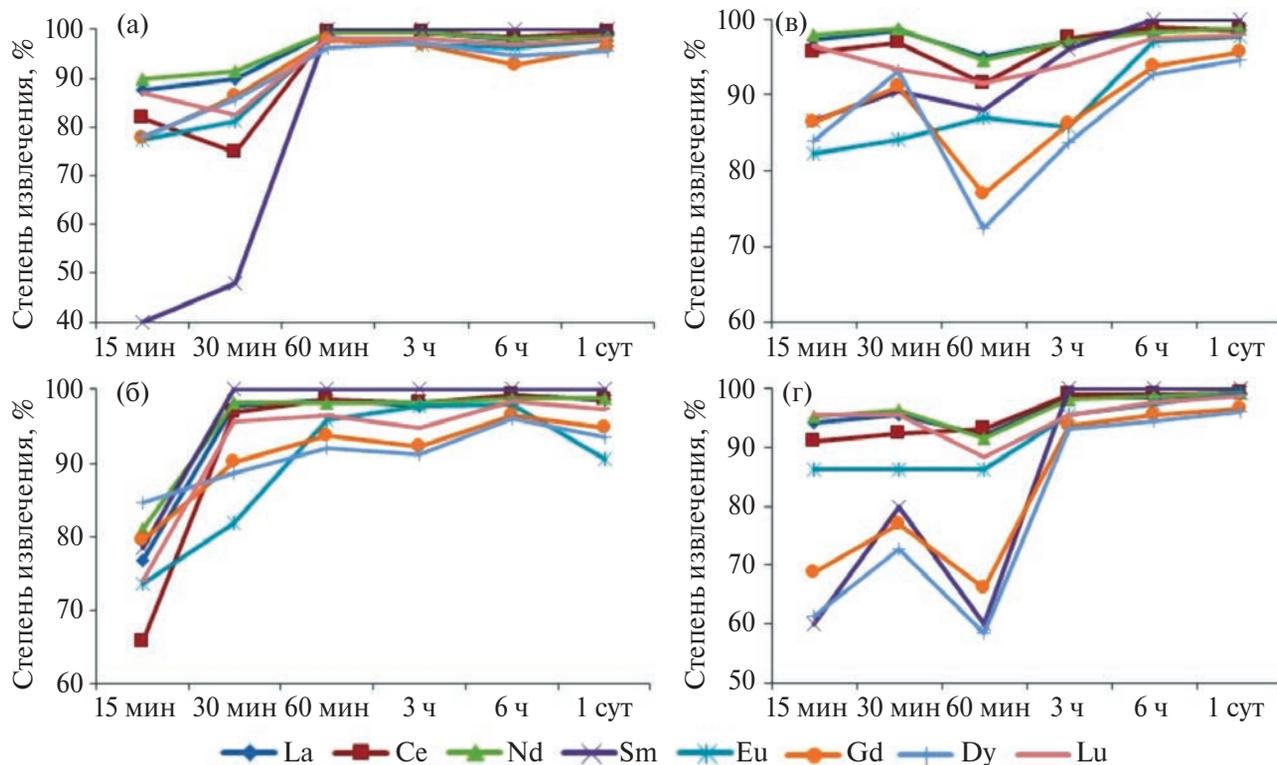


Рис. 2. Извлечение катионов РЗМ из модельного раствора шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района рудными минералами корок гайота Говорова в зависимости от времени их сорбции. а – ст. 08Д106, б – ст. 08Д115, в – ст. 08Д127-2, г – ст. 08МТП02-3.

с катионами редкоземельных металлов, сорбция РЗМ на рудных минералах корок остается такой же интенсивной.

*Модельный раствор шламовых вод  
хвостохранилищ Дальнегорского района  
(Дальний Восток)*

Данный раствор характеризуется увеличением концентраций  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в среднем в 20 раз и  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  – на 3 порядка величины по сравнению с аналогичным раствором шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района, а также присутствием значимых концентраций катионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  (см. табл. 3).

Процесс сорбции катионов редкоземельных металлов из данного раствора рудными минералами корок протекает в целом так же, как и рассмотренный выше вариант, и тоже характеризуется групповой сорбцией. Однако главным отличием процесса сорбции от предыдущего варианта являются высокие скорости поглощения катионов РЗМ, приводящие к практически полному их извлечению (99,9–100%) уже за 15 мин взаимодействия фаз и остающиеся такими же высокими на протяжении всего времени эксперимента (табл. 6).

В отличие от других катионов редкоземельных металлов, несколько по-иному сорбируются катионы  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  (см. табл. 6). При этом отмечается общая тенденция: после 1 сут сорбции извлечение катионов этих металлов снижается по сравнению с их извлечением после 6 ч, причем в наибольшей степени это характерно для  $\text{Er}^{3+}$  и для образцов 08Д106 и 08Д115.

Анализ изменений pH раствора за соответствующее время сорбции показывает, что, так же, как и в случае сорбции катионов РЗМ из предыдущего раствора, максимальное значение pH (7.15) достигается за 30 мин взаимодействия фаз (см. табл. 4). Однако увеличение pH раствора на величину 0.62, в отличие от предыдущего варианта сорбции, не сказывается на извлечении катионов РЗМ из подобного концентрированного раствора.

*Сорбция катионов РЗМ из океанской воды*

Приготовленный модельный раствор океанской воды имитировал ее состав на глубине ~2200 м при сохранении соотношения между катионами РЗМ. Концентрации катионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в таком растворе составляло 3.50, 3.30

**Таблица 6.** Степень извлечения (%) катионов редкоземельных металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района железомарганцевыми корками гайота Говорова

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов, M <sup>3+</sup>												
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Yb	Ho	Er	Lu
образец 08Д106													
15 мин	99.5	99.5	59.5	99.7	99.8	99.8	99.6	97.3	99.7	94.0	82.5	20.6	99.7
30 мин	99.9	99.9	97.3	99.9	99.9	99.8	99.9	100	99.9	99.5	100	100	99.9
1 ч	99.7	99.6	89.2	99.7	99.8	99.7	99.7	99.1	99.7	98.6	96.0	87.7	99.7
3 ч	99.9	99.9	100	99.9	99.9	100	99.9	100	99.9	100	100	100	99.9
6 ч	99.9	99.9	100	99.9	99.9	100	100	100	100	100	100	100	100
1 сут	99.5	99.4	87.6	99.6	99.6	99.7	99.6	98.2	99.7	95.8	88.0	86.0	99.7
образец 08Д115													
15 мин	99.9	99.9	94.6	99.9	99.9	99.9	99.9	100	99.9	99.1	100	86.5	99.9
30 мин	97.4	97.2	64.8	97.4	97.6	97.6	97.4	95.4	97.4	93.0	85.0	38.1	97.5
1 ч	99.5	99.4	83.7	99.6	99.6	99.6	99.5	99.1	99.5	97.6	93.5	69.9	99.5
3 ч	99.8	99.9	94.6	99.9	99.9	99.9	99.8	100	99.8	99.2	100	90.5	99.7
6 ч	100	99.9	100	99.9	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1 сут	99.8	99.8	91.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.1	99.9	99.1	100	87.3	99.9
образец 08Д127-2													
15 мин	99.9	99.9	97.3	99.9	99.9	99.1	99.9	100	100	99.4	100	100	100
30 мин	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	100	100	99.9
1 ч	99.5	99.5	86.5	99.5	99.6	99.6	99.5	99.1	95.8	97.6	95.8	82.1	99.6
3 ч	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	100	100	99.9
6 ч	100	99.9	100	99.9	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1 сут	99.8	99.9	97.3	99.9	99.9	99.3	99.6	100	100	99.5	100	100	99.9
образец 08МТП02-3													
15 мин	99.9	99.9	97.3	99.9	99.9	100	99.9	100	99.9	100	100	100	100
30 мин	99.8	99.8	97.3	99.8	99.9	99.9	99.8	100	99.9	99.5	100	100	99.9
1 ч	99.7	99.7	91.9	99.7	99.8	99.8	99.7	99.0	99.8	98.6	100	84.9	99.8
3 ч	98.7	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	100	99.8	100	100	100	99.7
6 ч	99.9	99.9	100	99.9	100	100	99.9	100	99.9	100	100	100	100
1 сут	99.8	99.7	96.5	99.8	99.8	99.8	99.8	99.0	99.8	98.2	95.3	93.0	98.8

и 14.22 мкг/л соответственно. Эксперименты проведены на корках образцов 08Д106 и 08Д127-2.

С первых же минут взаимодействия фаз и в течение всего времени эксперимента осуществляется групповая сорбция катионов РЗМ рудными минералами корок (рис. 3). За первые 30 мин сорбции наблюдается резкое уменьшение концентраций катионов La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> в растворе – степень извлечения первых двух катионов металлов составляет 93.4–96.0%, катионов Ce<sup>3+</sup> – 87.7–89.5%. При дальнейшем взаимодействии фаз происходит снижение скорости сорбции всех катионов РЗМ, но в интервале от 3 до 6 ч достигается максимальное их поглощение – степень извлечения составляет 97.3–99.3%. Сорбция катионов редкоземельных металлов рудными минералами корок после 1 и 3 сут остается практически на том же высоком уровне, что и за 6 ч (см. рис. 3).

Таким образом, результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о возможном использовании железомарганцевых корок гайота Говорова Магеллановых гор в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов для извлечения их из растворов сложного солевого состава. Важными итогами проведенных экспериментов являются два вывода: 1) рудные минералы железомарганцевых корок проявляют высокую селективность к катионам редкоземельных металлов; 2) установлено отсутствие влияния основных фоновых компонентов различных растворов – катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов.

*Десорбция сорбированных катионов  
редкоземельных металлов  
из рудных минералов корок*

Полученные в результате проведенных экспериментов данные позволяют оценить прочность

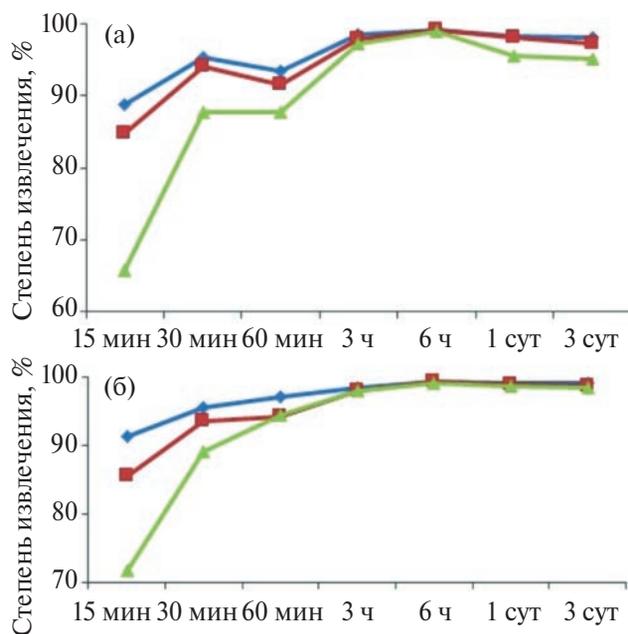


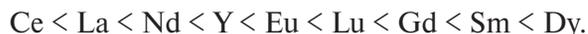
Рис. 3. Степень извлечения катионов редкоземельных металлов из модельного раствора океанской воды рудными минералами корок гайота Говорова (а – ст. 08Д106, б – ст. 08Д127-2).

химической связи сорбированных катионов металлов с основными катионами металлов рудных минералов корок при различных значениях pH растворов.

Результаты исследований показывают, что процесс элюирования сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок гайота Говорова протекает одинаковым образом для каждого из элюентов, но по-разному в зависимости от его типа.

Взаимодействие 0.45 М раствора NaCl (pH  $\sim$ 7.45) с катионными формами рудных минералов всех образцов корок в интервале 4 ч – 7 сут приводит к незначительному извлечению из них сорбированных катионов редкоземельных металлов, которое не превышает 5% (табл. 7). При этом в наименьшей степени извлекаются катионы  $\text{Ce}^{3+}$  (2.37–2.76%, среднее 2.52%), в максимальной степени – катионы  $\text{Dy}^{3+}$  (4.48–4.95%, среднее 4.71%). Начиная с третьей недели и до конца эксперимента (1 месяц), для катионов РЗМ ( $\text{M}^{3+}$ ), таких как Ce, La, Nd, Y и Eu наблюдается отчетливая тенденция уменьшения их извлечения из рудных минералов, которая проявляется в максимальной степени для  $\text{Ce}^{3+}$  – на 18.4% и минимально для  $\text{Y}^{3+}$  – на 13.6% (рис. 4). Для остальных катионов РЗМ ( $\text{M}^{3+}$ ) – Lu, Eu, Gd, Sm и Dy – степень извлечения остается практически на том же уровне, что и при 4 ч взаимодействия фаз (см. рис. 4). Исходя из

величин извлечения сорбированных катионов РЗМ, ряд их реакционной способности выглядит следующим образом:



Совершенно иной характер извлечения катионов редкоземельных металлов из рудных минералов всех образцов корок наблюдается при взаимодействии последних с 2 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH <1). При такой обработке все сорбированные катионы РЗМ, кроме катионов  $\text{Ce}^{3+}$ , извлекаются из рудных минералов корок практически полностью – степень извлечения составляет более 97.70% (см. табл. 7). В отличие от остальных катионов редкоземельных металлов, десорбция катионов  $\text{Ce}^{3+}$  значительно меньше – степень извлечения находится в пределах 62.04–68.11%, составляя в среднем 63.93% (см. табл. 7). На основании величин извлечения сорбированных катионов РЗМ из рудных минералов в кислой среде, их реакционная способность возрастает в следующем ряду:



Полученные данные по процессу элюирования сорбированных катионов редкоземельных металлов позволяют считать, что протекающие процессы идут по единому механизму, а катионы РЗМ занимают доступные для протекания

**Таблица 7.** Извлечение (в %) сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок гайота Говорова

№ образца	Сорбированные катионы РЗМ (M <sup>3+</sup> )								
	Y			La			Ce		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
08Д106	6.69	3.54	98.36	10.97	3.06	97.82	14.91	2.76	62.04
08Д115	6.44	3.38	97.98	10.05	2.88	98.01	14.93	2.37	62.69
08Д127-2	6.63	3.17	98.04	10.50	2.77	97.40	16.68	2.44	68.11
08МТП02-3	6.75	3.44	97.93	10.25	2.94	97.56	14.63	2.52	62.88
Среднее по коркам, %		3.38	98.08		2.91	97.70		2.52	63.93

№ образца	Сорбированные катионы РЗМ (M <sup>3+</sup> )								
	Nd			Sm			Eu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
08Д106	10.63	3.25	97.86	11.41	4.36	98.22	12.11	3.55	97.90
08Д115	10.85	3.12	97.97	10.65	4.13	98.26	11.52	3.42	97.82
08Д127-2	10.27	3.22	97.66	10.87	4.28	98.06	11.56	3.28	97.77
08МТП02-3	10.92	3.37	97.62	11.17	4.45	98.16	11.96	3.52	97.85
Среднее по коркам, %		3.24	97.78		4.30	98.17		3.44	97.83

№ образца	Сорбированные катионы РЗМ (M <sup>3+</sup> )								
	Gd			Dy			Lu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
08Д106	10.41	3.68	98.37	11.13	4.53	98.35	13.04	3.52	97.97
08Д115	10.54	3.52	98.20	10.36	4.48	97.97	12.74	3.34	97.49
08Д127-2	10.01	3.45	97.90	9.66	4.88	97.93	12.60	3.24	97.66
08МТП02-3	10.30	3.57	97.77	10.52	4.95	98.19	11.69	3.46	98.03
Среднее по коркам, %		3.55	98.06		4.71	98.11		3.40	97.80

Примечание. 1 содержание в катионной форме, мас. % (см. табл. 3); 2 десорбция 0.45 М раствором NaCl; 3 десорбция 2 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

химических реакций позиции в структуре рудных минералов корок.

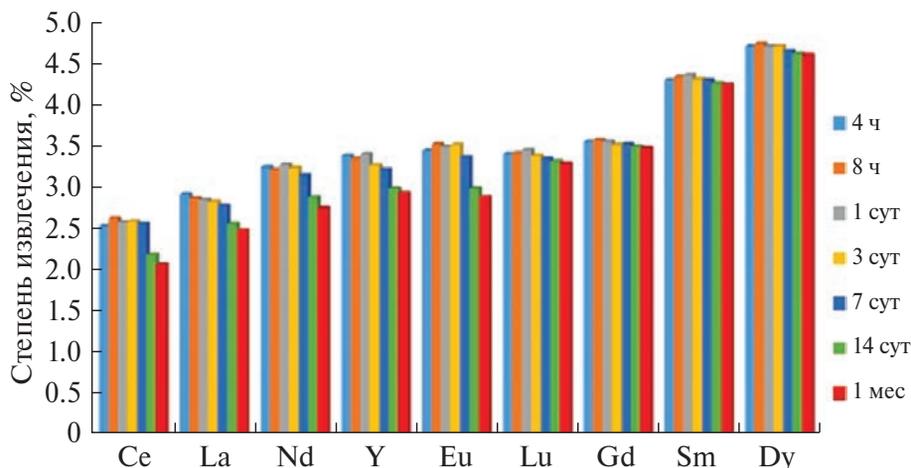
*Структурная устойчивость рудных минералов железомарганцевых корок в водных растворах электролитов*

Для оценки данной характеристики корок были изучены продукты ионообменных реакций с участием катионов РЗМ и элюирования этих катионов металлов из рудных минералов корок.

После взаимодействия корок с одно- и многокомпонентными растворами солей редкоземельных металлов, с океанской водой и с 0.45 М раствором NaCl (т.е. растворов с pH > 6), рудные минералы железа гетит и ферроксигит остаются структурно устойчивыми. В продуктах

сернокислотной обработки (2М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) рудных минералов корок гетит сохраняется полностью, тогда как количество ферроксигита уменьшается относительно его содержания в исходных образцах.

Результаты исследований этих же продуктов в отношении основных марганцевых минералов вернадита, Fe-вернадита — показали, что они остаются устойчивыми во всех водных растворах электролитов в диапазоне 1 < pH < 7.5, тогда как бузерит-I и асболан-бузерит-I в кислых растворах трансформируются соответственно в бернессит и асболан-бернессит. Однако данный фазовый переход не отражается на процессах десорбции катионов редкоземельных металлов из рудных марганцевых минералов корок.



**Рис. 4.** Степень извлечения сорбированных катионов редкоземельных металлов из катионных форм рудных минералов корок в зависимости от времени взаимодействия фаз (по средним значениям для всех образцов корок).

Из результатов рентгенофазового анализа катионных форм корок следует еще один важный вывод. Ни один из сорбированных катионов редкоземельных металлов не образует самостоятельной фазы в составе корок. Следовательно, поглощение катионов РЗМ протекает только на поверхности и в объеме марганцевых и железистых минералов корок.

*Химическая устойчивость рудных минералов железомарганцевых корок в водных растворах электролитов*

Данная характеристика является важным ионообменным параметром, позволяющим оценить устойчивость рудных минералов корок в растворах разного состава и pH. По окончании каждого изученного процесса – сорбции катионов редкоземельных металлов на корках, а затем десорбции их из корок – проводился химический анализ по определению содержания Fe и Mn в продуктах соответствующих реакций. Результаты исследований, свидетельствующие об идентичном характере протекающих процессов, позволяют рассмотреть данную характеристику корок в обобщенном виде.

В процессах сорбции катионов редкоземельных металлов из растворов различного солевого состава с  $\text{pH} > 6$ , катионы Fe(III) из корок не выщелачиваются, т.е. не проявляют реакционную способность, и их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически таким же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Это позволяет считать минералы железа ферроксигит и гетит химически устойчивыми в слабокислых и слабощелочных растворах.

Элюирование сорбированных катионов РЗМ из корок характеризуется частичным (~35%) извлечением катионов Fe(III) в растворы, что свидетельствует об относительно невысокой реакционной способности катионов Fe(III) при  $\text{pH} \leq 1$ . Учитывая данные по структурной устойчивости рудных минералов, это, в свою очередь, указывает на высокую химическую устойчивость гетита и низкую ферроксигита в кислой среде (при данных условиях проведения процесса).

В отличие от катионов Fe(III), катионы структурного Mn(IV) в сорбционно-десорбционных процессах участия не принимают, и их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически тем же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Иначе говоря, катионы Mn(IV) не проявляют реакционную способность в растворах в интервале pH от 1.0 до, как минимум, 7.5. Следовательно, рудные марганцевые минералы корок – вернадит, асболан-бузерит, бузерит-I – являются химически устойчивыми в водных растворах электролитов.

Поведение катионов  $\text{Mn}^{2+}$ , в отличие от катионов структурного Mn(IV), показывает противоположный характер. В рудных марганцевых минералах они занимают позиции, доступные для обмена с другими катионами металлов и протонами водорода  $\text{H}^+$ . В продуктах сорбции/десорбции катионы  $\text{Mn}^{2+}$  либо отсутствуют, либо их содержание не превышает 0.03 мас. %, т.е. они полностью или практически полностью переходят в растворы кислот и солей металлов и обладают высокой реакционной способностью. Химическая форма нахождения катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в рудных минералах корок сорбированная.

*Химические формы нахождения  
катионов редкоземельных металлов  
в рудных минералах корок*

Совокупность данных по всем изученным процессам, включая стадии химической и структурной устойчивости рудных минералов корок, позволяет рассмотреть вопрос о химических формах нахождения катионов редкоземельных металлов в этих отложениях.

Высокая обменная емкость рудных минералов корок гайота Говорова по катионам редкоземельных металлов (от 1.78 мг-экв/г по  $Dy^{3+}$  до 3.57 мг-экв/г по  $Ce^{3+}$ ) свидетельствует, что поглощение указанных катионов протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами  $Ce^{3+}$  — по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Из полученных величин обменной емкости следует, что катионы РЗМ сорбируются не только поверхностью (на начальном этапе поглощения), но и во всем объеме рудных минералов корок.

Высокое извлечение сорбированных катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании (более 97%), происходящее с одновременным растворением минералов железа, в первую очередь ферроксигита, позволяет считать, что форма нахождения катионов  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  химически связанная. Концентрируются все перечисленные катионы РЗМ, кроме  $Ce^{3+}$ , в минералах железа. Катионы  $Ce^{3+}$  накапливаются как в минералах железа, из которых извлекаются в растворы кислот не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки корок составляет  $40 \pm 5$  мас. %. Полное извлечение катионов  $Ce^{3+}$  в раствор наблюдается только при растворении рудных марганцевых минералов корок. Это позволяет предположить, что форма нахождения катионов  $Ce^{3+}$  в минералах марганца также химически связанная.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально изучены сорбционные свойства кобальтоносных железомарганцевых корок относительно катионов редкоземельных металлов. Получено принципиальное доказательство, что корки гайота Говорова, состоящие из рудных минералов Fe-вернадита, вернадита, Mn-ферроксигита, гетита и асболан-бузерита, являются природным высокоселективным сорбентом катионов редкоземельных металлов.

Корки характеризуются высокой обменной емкостью по катионам РЗМ — 1.78–3.57 мг-экв/г, которая превосходит емкость многих широко известных природных ионообменников: глинистых минералов, цеолитов и др. По значениям обменной емкости рудных минералов корок составлен следующий ряд ее возрастания:



Исходя из величин обменной емкости, следует предполагать, что катионы РЗМ сорбируются во всем объеме рудных минералов, а не только их поверхностью. Полученные данные позволяют думать, что рудные минералы корок остаются резко ненасыщенными относительно катионов редкоземельных металлов, несмотря на свой древний возраст 55–60 млн лет [Мельников, 2005].

Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами  $Ce^{3+}$  — по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов / $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , которые вносят 95–98% в суммарную емкость рудных минералов. Для рудных минералов характерна групповая сорбция катионов редкоземельных металлов, причем, что особенно ценно, на фоне содержащихся в растворах катионов тяжелых металлов, прежде всего кобальта, никеля и меди. Процессы сорбции и десорбции катионов редкоземельных металлов протекают на рудных минералах железомарганцевых корок с высокими скоростями, что повышает возможность их практического применения.

Из представленных в статье результатов взаимодействия катионных форм рудных минералов корок с модельным раствором океанской воды (0.45 М раствор NaCl) вытекают следующие важные выводы. Практически полное отсутствие признаков десорбции сорбированных катионов РЗМ (извлечение не более 5%) в растворе свидетельствует: 1) о необратимой сорбции катионов РЗМ на рудных минералах; 2) о значительно более высокой сорбционной селективности рудных марганцевых и железистых минералов в отношении катионов РЗМ, чем к главным катионам океанской воды —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ; 3) об упрочении химической связи сорбированных катионов РЗМ с основными элементами структуры минералов марганца и железа с течением времени. С учетом полученных данных можно сделать важное уточнение: механизм сорбции — ионообменный, эквивалентный и необратимый относительно главных катионов океанской воды. В геохимическом

аспекте это означает, что ни после сорбции катионов РЗМ на поверхности минералов (адсорбции), ни при объемном их поглощении рудными минералами, обратного вытеснения катионов редкоземельных металлов в океанскую воду не происходит. В свою очередь, содержание катионов РЗМ в каждом слое корок определяется количеством этих катионов металлов в придонном слое океанской воды и скоростью их поставки к поверхности рудных марганцевых и железистых минералов, на которой и протекают ионообменные реакции. Подтверждением сказанному являются данные по содержанию катионов редкоземельных металлов в каждом слое железомарганцевых корок гайота Говорова [Novikov et al., 2021].

Высокое (более 95%) извлечение катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании после их предварительной сорбции при одновременном растворении минералов железа, в первую очередь ферроксигита, свидетельствует о двух важных свойствах корок. Первое – катионы  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  в основном сорбируются минералами железа, второе – форма их нахождения в минералах – химически связанная (при условии кислотной обработки). Катионы  $Ce^{3+}$ , в отличие от остальных катионов РЗМ, накапливаются как в минералах железа, из которых они извлекаются в растворы кислот не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки составляет  $40 \pm 5\%$  от их содержания в исходных корках. Полное извлечение катионов  $Ce^{3+}$  в раствор наблюдается только при растворении рудных марганцевых минералов. Форма нахождения катионов  $Ce^{3+}$  в рудных минералах корок, скорее всего, та же – химически связанная.

Особую значимость сорбционным свойствам корок придает структурная и химическая устойчивость их рудных, в первую очередь марганцевых, минералов, что позволяет использовать их в широком диапазоне ( $1 < pH < 14$ ) водных растворов электролитов. Предварительное сорбционное концентрирование катионов РЗМ перед металлургической переработкой корок может значительно увеличить их экономическую ценность. При комплексной переработке железомарганцевых корок могут быть получены не только тяжелые и редкие металлы – Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Mo, Zn, Cd (как предусматривается в разрабатываемых в настоящее время технологических схемах), но и стратегически важные редкоземельные металлы.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания FMWE 2021-0004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е. Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур / Отв. ред. В.В. Авдонин. М.: ГЕОС, 2014. 163 с.
- Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
- Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
- Богданов Ю.А., Зоненшайн Л.П., Лисицын А.П. и др. Железо-марганцевые руды – образования подводных гор океана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 7. С. 103–120.
- Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. и др. Железо-марганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // Геохимия. 1998. № 5. С. 518–531.
- Волков И.И. Железомарганцевые конкреции // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 169–223.
- Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др. М.: Наука, 1995. 368 с.
- Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана // Под ред. А.П. Лисицына. М.: Недра, 1990. 227 с.
- Кобальтобогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
- Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
- Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ, 2005. 230 с.
- Мельников М.Е. Кобальтоносные железомарганцевые корки // Мировой океан. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Под ред. Л.И. Лобковского, Г.А. Черкашева. М.: Научный мир, 2018. С. 285–322.
- Мельников М.Е., Плетнев С.П. Распределение церия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. № 1. С. 23–36.
- Мельников М.Е., Седышева Т.Е. Редкоземельные элементы в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах / Материалы Всеросс. научной конференции с международным участием [Электронный ресурс: октябрь 2014]. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449.
- Новиков Г.В. Кинетика сорбции катионов металлов на железомарганцевых образованиях подводных гор //

- Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. С. 141–158.
- Новиков Г.В. Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.
- Новиков Г.В. Вопросы генезиса железомарганцевых образований. Гипотезы и экспериментальное физико-химическое моделирование // Мировой океан. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Под ред. Л.И. Лобковского, Г.А. Черкашева. М.: Научный мир, 2018а. С. 323–354.
- Новиков Г.В. Ионобменные свойства рудных минералов океанских железомарганцевых образований // Мировой океан. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Под ред. Л.И. Лобковского, Г.А. Черкашева. М.: Научный мир, 2018б. С. 355–497.
- Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение I. Геология, минералогия, геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 1. С. 3–25.
- Новиков Г.В., Лобус Н.В., Дроздова А.Н., Диков Ю.П. Сорбция катионов  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  на кобальтоносных марганцевых корках Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 2019. Т. 54. № 4. С. 318–336.
- Новиков Г.В., Лобус Н.В., Богданова О.Ю. Сорбционные свойства кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор относительно катионов редкоземельных металлов // Литология и полез. ископаемые. 2023. № 6. С. 527–541.
- Рой С. Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.
- Скорнякова Н.С. Морфогенетические типы Fe-Mn конкреций радиоляриевых пояса Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 6. С. 67–83.
- Условия образования и закономерности размещения железомарганцевых конкреций Мирового океана / Ред. О.Д. Корсаков. Л.: Недра, 1987. 259 с.
- Успенская Т.Ю., Скорнякова Н.С. Текстуры и структуры океанских железомарганцевых конкреций и корок. М.: Наука, 1991. 240 с.
- Aplin A.C., Cronan D.S. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. P. 427–436.
- Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y–Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 67–77.
- Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts // *Geochem. J.* 2009. V. 43. P. 37–47.
- Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60(10). P. 1709–1725.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // *Chem. Geol.* 2014. V. 381. P. 1–9.
- Burns R.G., Burns V.M. Marine oxides // *Marine Minerals. Short Course Notes. Volume 6* / Ed. R.G. Burns Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1979. P. 1–46.
- Byrne R.H., Kim K.-H. Rare earth element scavenging in seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 2645–2656.
- De Carlo E.H. Separation of lanthanide series elements in marine Fe-Mn crusts by ion-exchange chromatography and determination by ICP/AES // *Sep. Sci. Technol.* 1990. V. 25(6). P. 781–798.
- De Carlo E.H., Koeppenkastor D. Sorption kinetics and thermodynamics of rare earth elements onto natural and synthetic iron and manganese oxides // *Eos Trans. AGU*. 1990. V. 71. P. 1417.
- De Carlo E.H., Wen X.-Y., Irving M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particle // *Aquat. Geochem.* 1998. V. 3. P. 357–389.
- Cronan D.S. *Marine Minerals in Exclusive Economic Zones*. London: Chapman and Hall, 1992.
- Davranche M., Pourre O., Gruau G., Dia A. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. P. 271–279.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto  $MnO_2$ : experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 4825–4835.
- Davranche M., Pourre O., Gruau G. et al. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption // *Chem. Geol.* 2008. V. 247. P. 154–170.
- Fukami Y., Kashiwabara T., Amakawa H., Shibuya T., Usui A., Suzuki K. Tellurium stable isotope composition in the surface layer of ferromanganese crusts from two seamounts in the Northwest Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022. V. 318. P. 279–291.
- Giovanoli R. On natural and synthetic nodules // *Geology and Geochemistry of Manganese. V. 1* / Eds M. Varentsov, G. Grasselly. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1980. P. 169–202.
- Glasby G.P. Manganese nodules in the South Pacific: a review // *N.Z.J. Geol. Geophys.* 1976. V. 19. P. 707–736.
- Glasby G.P. Manganese: Predominant role of nodules and crusts / Eds H.D. Schulz, M. Zabel // *Marine Geochemistry*. Berlin: Springer, 2000. P. 335–372.

- Halbach P.* Processes controlling the heavy metal distribution in Pacific ferromanganese nodules and crusts // *Geol. Rdsch.* 1986. Bd. 75. H. 1. P. 235–247.
- Halbach P., Puteanus D.* The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 68. P. 73–87.
- Halbach P., Scherhag C., Hebisch V., Marchig V.* Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean // *Miner. Deposita.* 1981. V. 16. P. 59–84.
- Halbach P., Sattler C., Teichmann F., Wahsner M.* Cobalt-rich and platinum bearing manganese crust deposits on seamounts: Nature, formation, and metal potential // *Marine Mining.* 1989. V. 8. P. 23–39.
- Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G.* Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: Description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources / Ed. R. Sharma // *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations.* Cham: Springer International Publishing, 2017. P. 65–141.
- Hein J.R., Koschinsky A.* Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules // *Treatise Geochem.* 2014. V. 13. P. 273–91.
- Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P. et al.* Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits* / Eds K. Nicholson, J.R. Hein, B. Bühn, S. Dasgupta / *Geol. Soc. Spec. Pub.* 1997. V. 119. P. 123–138.
- Hein J.R., Koschinsky A., Bau M., Manheim F.T., Kang J.-K., Roberts L.* Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // *Handbook of Marine Mineral Deposits* / Ed. D.S. Cronan. Boca Raton, London N.Y., Washington D.C.: CRS Press, 2000. P. 239–279.
- Hein J.R., Conrad T.A., Frank M. et al.* Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2012. V. 13(10). Q10022. <https://doi.org/10.1029/2012GC004286>
- Hein J.R., Conrad T., Mizell K. et al.* Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // *Deep-Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 2016. V. 110. P. 1–19.
- Hein J.R., Konstantinova N., Mikesell M. et al.* Arctic DeepWater Ferromanganese-Oxide Deposits Reflect the Unique Characteristics of the Arctic Ocean // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2017. V. 18(11). P. 3771–3800.
- Josso P., van Peer T., Horstwood M.S.A. et al.* Geochemical evidence of Milankovitch cycles in Atlantic Ocean ferromanganese crusts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2021b. V. 553. 116651.
- Kawabe I., Ohta A., Ishii S. et al.* REE partitioning between Fe–Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochem. J.* 1999a. V. 33. P. 167–179.
- Kawabe I., Ohta A., Miura N.* Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation // *Geochem. J.* 1999b. V. 33. P. 181–197.
- Koepfenkaster D., De Carlo E.H.* Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach // *Chem. Geol.* 1992. V. 95. P. 251–263.
- Koepfenkaster D., De Carlo E.H.* Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27(9). P. 1796–1802.
- Koschinsky A., Hein J.R.* Marine ferromanganese encrustations: Archives of changing oceans // *Elements.* 2017. V. 13. P. 177–182.
- Koschinsky A., Hein J.R., Kraemer D. et al.* Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach // *Chem. Geol.* 2020. V. 539. 119426.
- Lee S., Xu H.F., Xu W.Q., Sun X.M.* The structure and crystal chemistry of vernadite in ferromanganese crusts // *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2019. V. 75. P. 591–598.
- de Matos C.S., Benites M., Jovane Li., Ulsen C.* Chemical-mineralogical characterization of critical elements into ferromanganese crusts // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 25. P. 5633–5649.
- Menendez A., James R.H., Roberts S., Peel K., Connelly D.* Controls on the distribution of rare earth elements in deep-sea sediments in the North Atlantic Ocean // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 87. P. 100–113.
- Novikov G.V., Sedysheva T.E., Lobus N.V., Bogdanova O.Yu.* Cobalt-rich ferromanganese crusts of the Govorov guyot of the Magellan seamounts of the Pacific Ocean: conditions of occurrence, mineralogy, and geochemistry // *Oceanology.* 2021. V. 61(6). P. 1026–1039.
- Ohta A., Kawabe I.* Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO<sub>3</sub>: determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions // *Geochem. J.* 2000. V. 34. P. 439–454.
- Ohta A., Kawabe I.* REE(III) adsorption onto Mn dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 695–703.
- Ohta A., Kagi H., Nomura M. et al.* Coordination study of rare earth elements on Fe oxyhydroxide and Mn dioxides: Part I. Influence of a multi-electron excitation on EXAFS analyses of La, Pr, Nd, and Sm // *Am. Mineral.* 2009a. V. 94(4). P. 467–475.
- Ohta A., Kagi H., Nomura M. et al.* Coordination study of rare earth elements on Fe oxyhydroxide and Mn dioxides: Part II. Correspondence of variations appearing in interatomic distances // *Am. Mineral.* 2009b. V. 94(4). P. 476–486.
- Park K., Jung J., Park J. et al.* Geochemical-mineralogical analysis of ferromanganese oxide precipitated on porifera in the Magellan seamount, western Pacific // *Front. Mar. Sci.* 2023. V. 9. 1086610. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1086610>

- Prakash L.S., Ray D., Nath B.N et al.* Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron // *Chem. Geol.* 2020. V. 549. 119679. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119679>
- Quinn K., Byrne R., Schijf J.* Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry // *Aquat. Geochem.* 2004. V. 10. P. 59–80.
- Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J.* Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of pH and ionic strength // *Mar. Chem.* 2006a. V. 99. P. 128–150.
- Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J.* Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of solution complexation with carbonate // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006b. V. 70. P. 4151–4165.
- Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J.* Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of temperature // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 541–546.
- Ren Y., Sun X., Guan Y., Xiao Z., Liu Y., Liao J., Guo Z.* Distribution of rare earth elements plus yttrium among major mineral phases of marine Fe–Mn crusts from the South China Sea and Western Pacific Ocean: a comparative study // *Minerals.* 2019. V. 9.
- Schier K., Ernst D.M., de Sousa I.M.C., Garbe-Schönberg D., Kuhn T., Hein J.R., Bau M.* Gallium–aluminum systematics of marine hydrogenetic ferromanganese crusts: Inter-oceanic differences and fractionation during scavenging // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2021. V. 310. P. 187–204.
- Schijf J., Marshall K.S.* YREE sorption on hydrous ferric oxide in 0.5M NaCl solutions: a model extension // *Mar. Chem.* 2011. V. 123. P. 32–43.
- Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy N., Marcus M.A., Usui A.* Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 984–1008.
- Tanaka K., Tani Y., Takahashi Y. et al.* A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21–2 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74(19). P. 5463–5477.
- Yang K., Park H., Son S.K. et al.* Electron microscopy study on the formation of ferromanganese crusts, western Pacific Magellan Seamounts // *Mar. Geol.* 2019. V. 410. P. 32–41.
- Zhou J., Liu J., Yang S. et al.* Microstratigraphic geochemical characteristics of ferromanganese crust from central Pacific: Implication for the role of Fe and Mn in REY enrichment // *Chem. Geol.* 2023. V. 637. 121665. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121665>

## SORPTION-DESORPTION OF RARE EARTH METAL CATIONS BY FERROMANGANESE CRUSTS OF GOVOROV'S GUYOTE OF THE MAGELLANIC MOUNTAINS OF THE PACIFIC OCEAN

G. V. Novikov<sup>1,\*</sup>, N. V. Lobus<sup>1</sup>, O. Yu. Bogdanova<sup>1</sup>, A. O. Rumyantseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Shirshov Institute of Oceanology RAS,  
Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

\*e-mail: [gynovikov@yandex.ru](mailto:gynovikov@yandex.ru)

The article presents the results of experimental studies on the sorption and desorption of rare earth metal (REM) cations by cobalt-rich ferromanganese crusts (CMC) of Govorov's guyot. It has been established that the sorption of REM cations occurs on the ore minerals KMK – Fe-vernadite, vernadite, Mn-feroxygite, goethite. The crusts are characterized by a high exchange capacity – 1.78–3.57 mg-eq/g, which increases in a series: (Dy < Gd < Lu < Sm < Nd < Y, La < Eu) << Ce. The sorption of REM cations proceeds by an ion exchange equivalent irreversible mechanism. The exchange complex of ore minerals consists of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> cations, which contribute 97–98% to their total capacity. The crusts are characterized by the group sorption of REM cations from multicomponent aqueous solutions of metal salts. The selectivity of ore manganese and ferruginous minerals of crusts to REM cations is significantly higher than to the main cations of ocean water. From experimental data on the desorption of sorbed REM cations with NaCl solution, their irreversible absorption by ore minerals follows, and the strengthening of the chemical bond of sorbed REM cations with the main structural elements of these minerals over time. An important property of ore minerals, primarily manganese minerals, is their chemical and structural stability in aqueous solutions of electrolytes. This suggests the repeated use of ferromanganese crusts as sorbents of REM cations.

**Keywords:** ferromanganese crusts, Govorov's guyot, ore manganese and ferrous minerals, cations of rare earth and heavy metals, sorption, desorption, exchange capacity