СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 66, номер 11, 2021

-

Предисловие к номеру, посвященному памяти академика Э.М. Галимова	
Ю. А. Костицын	963
Формирование Земли и Луны: влияние малых тел	
М. Я. Маров, С. И. Ипатов	964
Физические свойства и внутреннее строение центральной области Луны	
О. Л. Кусков, Е. В. Кронрод, Koji Matsumoto, В. А. Кронрод	972
Современные представления о генезисе алмаза	
Ф. В. Каминский, С. А. Воропаев	993
Гидродинамическая кавитация как природный процесс формирования зародышей алмазной фазы	
С. А. Воропаев, Н. В. Душенко, А. Ю. Днестровский, А. В. Кривенко	1008
Геохимия суперкрупных месторождений Восточной Феноскандии (Кольский полуостров)	
Л. Н. Когарко	1020
Механизм эволюционного упорядочения биологических систем (в свете теории академика Э.М. Галимова)	
Т. И. Моисеенко	1035
Термоцикл и эволюционная комбинаторика макромолекул — основа первичных процессов происхождения жизни	
С. Д. Варфоломеев, И. В. Гачок	1042
Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе GEOCHEQ_Isotope: изотопы кислорода	
В. Б. Поляков, М. В. Мироненко, М. В. Аленина	1050
О некоторых базовых положениях общей теории эволюции вселенной на первых этапах зарождения жизни	
Л. А. Грибов, В. И. Баранов, И. В. Михайлов	1067

ПРЕДИСЛОВИЕ К НОМЕРУ, Посвященному памяти академика э.м. галимова

DOI: 10.31857/S0016752521110054

Этот номер журнала мы посвящаем ушедшему от нас год назад, 23 ноября 2020 г., выдающемуся ученому академику Эрику Михайловичу Галимову. Эрик Михайлович 15 лет был главным редактором журнала Геохимия и все эти годы каждый номер журнала компоновался под его непосредственным руководством. Теперь его друзья и коллеги представили свои оригинальные работы, темы и идеи которых так или иначе связаны с научными интересами Э.М. Галимова.

Эрик Михайлович был чрезвычайно разносторонним исследователем. Немногим менее полувека он руководил лабораторией геохимии углерода в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Однако читателя не должна вводить в заблуждение эта верность вроде бы всего одному химическому элементу на протяжении десятилетий — углерод сам по себе необычайно разнообразен. Изучение свойств и поведения углерода в природных процессах приводит по-настоящему заинтересованного исследователя к самым разным областям знаний.

Углерод – это основа живой материи, фауны и флоры, которая каким-то загадочным образом возникла из неживого вещества. Углерод – это разнообразные органические соединения разной степени сложности от простейшего метана до аминокислот, в том числе и такие, которые находят во внеземном веществе, в метеоритах. Также углерод – существенный компонент углистых хондритов. Углерод – это важнейший химический компонент нефти, природного газа и, в частности – газогидратов. Углерод – это алмазы. Углерод – это главный элемент карбонатов, как хемогенных, так и органогенных, а также карбонатов глубинного происхождения - карбонатитов. Углерод – это важный элемент газов земной атмосферы, состав которой изменялся на протяжении геологической истории; в частности, такие соединения как метан и углекислый газ в разное время создавали парниковый эффект и тем самым существенно влияли на климат Земли. А небольшие различия физических свойств изотопов углерода – массы и спина – открывают широкие возможности для применения методов изотопной геохимии к исследованию веществ, в чей состав входит углерод. Как видим, изучение геохимии углерода вовлекает ученого в исследование самых разных проблем космохимии, планетологии, геологии, органической и неорганической химии, термодинамики, экологии и многих других направлений науки.

Примерно так сам Эрик Михайлович полушутя объяснял многогранность того направления в науке, которому он самым серьезным образом посвятил свою жизнь, жизнь ученого. И во всех этих областях науки Э.М. Галимов оставил заметный след.

Мы старались собрать авторский коллектив этого номера таким образом, чтобы максимально отразить круг научных интересов академика Э.М. Галимова, хотя в полной мере это вряд ли возможно в объеме одной книжки.

> Главный редактор журнала Геохимия Академик РАН Ю. А. Костицын

ФОРМИРОВАНИЕ ЗЕМЛИ И ЛУНЫ: ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ТЕЛ

© 2021 г. М. Я. Маров^{а, *}, С. И. Ипатов^{а, **}

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

*e-mail: marovmail@yandex.ru **e-mail: siipatov@hotmail.com Поступила в редакцию 26.04.2021 г. После доработки 04.05.2021 г. Принята к публикации 05.05.2021 г.

Рассмотрена модель ударной бомбардировки Земли и Луны малыми телами на стадии их формирования. Показано, что суммарная масса льла волы в телах, лоставленных к Земле из зоны питания планет-гигантов и внешнего астероидного пояса, могла быть соизмерима с массой земных океанов. Тела, первоначально пересекавшие орбиту Юпитера, могли приходить к орбите Земли в основном в течение первого миллиона лет. Большинство выпадений тел, первоначально находившихся на расстоянии от 4 до 5 а. е. (астрономических единиц) от Солнца, на Землю происходило в течение первых 10 млн лет. Некоторые тела из зоны Урана и Нептуна могли выпадать на Землю через время большее 20 млн лет. С начальных расстояний от Солнца примерно от 3 до 3.5 а. е. отдельные тела могли выпадать на Землю и Луну через несколько миллиардов лет для модели, учитывающей только гравитационное влияние планет. Отношение количества тел, сталкивавшихся с Землей, к числу тел, сталкивавшихся с Луной, варьировалось в основном от 20 до 40 для планетезималей из зоны питания планет земной группы. Для тел, первоначально находившихся на расстоянии от Солнца, большем 3 а. е., это отношение было в основном в диапазоне от 16.4 до 17.4. Характерные скорости столкновений планетезималей из зон питания планет земной группы с Луной варьировались от 8 до 16 км/с в зависимости от начальных значений больших полуосей и эксцентриситетов орбит планетезималей. Скорости столкновений с Луной тел, пришедших из зон питания Юпитера и Сатурна, были в основном пределах от 20 до 23 км/с.

Ключевые слова: Земля, Луна, планетезимали, малые тела, скорости столкновений **DOI:** 10.31857/S0016752521110078

введение

Согласно существующим модельным представлениям Земля формировалась в высокотемпературной зоне. Поэтому для исследования зарождения жизни на Земле представляет интерес изучение доставки воды к Земле из-за снеговой линии с расстояний R > 3 а. е. (Marov, 2018; Maров, 2018). Вода земных океанов и отношение в ней дейтерия к водороду *D/H* могли быть результатом перемешивания воды из нескольких источников, с большими и низкими отношениями *D/H*. Экзогенные источники могли включать миграцию тел из внешней части Главного пояса астероидов (Lunine et al., 2003, 2007, Morbidelli et al., 2000, 2012; O'Brien et al., 2014; Petit et al., 2001; Raymond et al., 2004;) и миграцию планетезималей и пыли из-за орбиты Юпитера (Levison et al., 2001; Morbidelli et al., 2000; Ипатов, 2000; Marov, Ipatov, 2001, 2020; Маров, Ипатов, 2005; Ipatov, Mather, 2003, 2004, 2006, 2007; Ipatov, 2010). B (Rubie et al., 2015) рассматривалась миграция планетезималей с расстояний от Солнца от 6 до 9.5 а.е.

для модели "большого поворота" (the Grand Tack model). В (Ipatov, 1999) полагалось, что около 20% современных околоземных объектов с диаметром более 1 км могли прийти из-за орбиты Нептуна. Согласно (Drake, Campins, 2006), ключевым аргументом против астероидного источника воды как основного источника воды на Земле является то, что изотопный состав осмия (Os) первичной верхней мантии Земли ближе к безводным обычным хондритам, чем к водным углистым хондритам.

Ключевой и до настоящего времени не решенной проблемой является проблема происхождения Луны в системе Земля—Луна. Многие авторы (например, Hartmann, Davis, 1975; Cameron, Ward, 1976; Canup, Asphaug, 2001; Canup, 2004, 2012; Cuk, Stewart, 2012; Canup et al., 2013, 2021; Cuk et al., 2016; Barr, 2016) придерживаются теории мега-импакта. Эта теория рассматривает формирование Луны в результате выброса части сформировавшейся к этому моменту силикатной мантии Земли при столкновении Земли с телом размером с Марс. Критика модели мега-импакта представлена

в работах Э.М. Галимова (Галимов и др., 2005; Галимов, 2011; Galimov, Krivtsov, 2012). В частности, Э.М. Галимовым отмечалось, что эта модель не объясняет известные изотопные отношения ряда элементов (например, сходство изотопов кислорода, железа, водорода, кремния, магния, титана, калия, вольфрама, хрома) вешества Земли и Луны, так как в этой модели большая часть вещества Луны должна происходить из ударника, а не из протоземли. В работах (Галимов и др., 2005; Галимов, 1995, 2008, 2011, 2013; Galimov, Krivtsov, 2012; Васильев и др., 2011) была предложена модель формирования зародышей Земли и Луны в результате сжатия и последующей фрагментации разреженного пылевого сгущения с массой, равной массе системы Земля-Луна, через время около 50-70 млн лет после начала формирования Солнечной системы. В этих работах предполагалось, что столь долгий период стабильности исходного газопылевого скопления мог достигаться за счет интенсивного испускания газа с поверхности частиц, а также, возможно, за счет ионизации и радиационного отталкивания, обусловленного распадом короткоживущих изотопов. В данной модели Земля и Луна формировались из общего сгущения с примерно современными массами. Предложенная Э.М. Галимовым модель позволяет объяснить следующие данные: (1) идентичность изотопного состава кислорода (16O/17O/18O) и отношения ⁵³Cr/⁵²Cr, ⁴⁶Ti/⁴⁷Ti, ¹⁸²W/¹⁸⁴W для Луны и Земли на фоне других небесных тел, (2) данные об изотопных системах U-Pb, Rb-Sr, Hf-W и об истощении сидерофильных элементов (W, P, Co, Ni, Re, Os, Ir, Pt) на Земле и в лунной мантии, (3) данные относительно обогащения лунных базальтов тугоплавкими породообразующими элементами Ca, Al, Ti, (4) измеренные в образцах лунного грунта "Луна-16-20-24" отношения стабильных изотопов железа ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe и ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe, связанных между собой соотношением: δ^{57} Fe = 1.48 δ^{56} Fe, свидетельствующие о том, что железо лунных низкотитанистых базальтов изотопно легче земных базальтов, но в целом Земля и Луна с большой вероятностью имеют одинаковый изотопный состав железа, причем изотопный состав железа Луны в целом близок к изотопному составу железа хондритов (Okabayashi et al., 2019).

Времена существования и сжатия сгущений в работах ряда авторов обычно не превышали 1000 оборотов вокруг Солнца (Cuzzi et al., 2008, 2010; Cuzzi, Hogan, 2012; Johansen et al., 2007, 2009, 2009a, 2011, 2012; Nesvorny et al., 2010; Lyra et al., 2008, 2009; Youdin, 2011; Youdin, Kenyon, 2013). Чтобы получить большие времена сжатия сгущений нужно учитывать факторы, препятствующие быстрому сжатию разреженных сгущений. Например, в (Мясников, Титаренко, 1989, 1989а) в зависимости от оптических свойств пыли и газа, а

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

также от типа и концентрации короткоживущих радиоактивных изотопов в сгущениях времена сжатия сгущений до плотности твердых тел не превосходили нескольких миллионов лет.

В (Ипатов, 2018; Маров и др., 2019) рассматривалось формирование из обшего сгушения зародышей Земли и Луны с массами меньшими современных масс этих небесных объектов на одиндва порядка величины. В этих работах, как и для мультиимпактной модели (Ringwood, 1989; Витязев. Печерникова. 1996: Gorkavvi. 2004: Горькавый. 2007; Citron et al., 2014; Rufu, Aharonson, 2015, 2017), рассматривались многократные столкновения планетезималей с зародышем Земли и выпадения части выброшенного с зародыша Земли вещества на зародыш Луны. Однако в отличие от этих работ в (Ипатов, 2018; Маров и др., 2019) считалось, что первоначальный зародыш Луны формировался из общего с зародышем Земли сгущения, а не из выброшенного с зародыша Земли вещества. Показано, что момент количества движения сгущения, необходимый для формирования двойной системы (зародышей Земли и Луны) при сжатии сгущения, мог быть приобретен при столкновении двух сгущений, породивших родительское сгущение. Такая модель формирования зародышей Земли и Луны аналогична модели формирования спутниковых систем транснептуновых объектов (Ипатов, 2017).

В настоящей работе рассматриваются вероятности и характерные скорости столкновений с Землей и Луной тел, мигрировавших с различных расстояний от Солнца в различные моменты времени, а также приведены оценки доставки воды и летучих к Земле и Луне.

ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ С ЗЕМЛЕЙ И ЛУНОЙ ТЕЛ, МИГРИРОВАВШИХ С РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЙ ОТ СОЛНЦА

В наших предыдущих расчетах вероятности p_E столкновения тела с Землей моделировалась эволюция орбит тел, первоначально находившихся на различных расстояниях от Солнца. При расчетах миграции этих тел учитывалось гравитационное влияние планет. При интегрировании уравнений движения нами использовался симплектический метод из пакета Swift (Levison, Duncan, 1994). На основе полученных массивов элементов орбит тел в течение рассмотренного интервала времени вычислялись вероятности столкновений тел с Землей и Луной. Для вариантов расчетов с 250 телами значения *p*_E могли отличаться в сотни раз для одинаковых начальных значений а_о больших полуосей и эксцентриситетов орбит тел при $a_0 \le 10$ а. е. Было показано, что вклад в вероятность столкновения с Землей для одного тела мог быть больше, чем у сотен или тысяч других тел с первоначально близкими начальными орбитами, если это тело в ходе эволюции выходило на орбиту, пересекавшую орбиту Земли в течение миллионов или десятков миллионов лет.

Для планетезималей из зоны Юпитера и Сатурна среднее значение вероятности столкновения планетезимали с Землей получено равным $p_E = 2 \times 10^{-6}$ (Маров, Ипатов, 2018). Среднее значение вероятности p_E столкновения тел, первоначально находившихся на орбитах комет семейства Юпитера, с Землей превышало 4 × 10⁻⁶ (Іраtov, Mather, 2003, 2004, 2006, 2007). Значения p_E в среднем были меньше для больших начальных значений больших полуосей орбит a_o (Marov, Іраtov, 2020; Іраtov, 2020). Для зоны питания Урана и Нептуна p_E было близко к 10⁻⁶. При 3 ≤ a_o ≤ 4 а. е. для некоторых вариантов расчетов $p_E > 10^{-4}$, хотя для других вариантов расчетов $p_E = 2 \times 10^{-6}$.

При $p_E = 2 \times 10^{-6}$ полагая общую массу планетезималей в зоне питания Юпитера и Сатурна, равной ста массам Земли, (Ипатов, 1993, 2000) получаем, что суммарная масса планетезималей, выпавших на Землю, равна 2 × $10^{-4}m_{\rm E}$ (массы Земли). Примерно такое же количество тел могло быть доставлено к Земле из зоны внешнего астероидного пояса и из-за орбиты Сатурна. Если льды составляли половину этой массы, то общая масса льдов, доставленных на Землю из-за линии льда, равна массе земных океанов (~2 × $10^{-4}m_{\rm F}$). Возможно, доля льдов в планетезималях была немного меньше половины (например, была около 1/3). Действительно, оценки количества льда в кометах не превышают 33% (Greenberg, 1998; Davidsson et al., 2016; Fulle et al., 2017). Однако ряд авторов полагает, что первичные планетезимали могли содержать больше льда, чем современные кометы. Вывод о возможной доставке такого количества воды к Земле из зон питания планет-гигантов делался также в (Ипатов, 1995, 2000; Маrov, Ipatov, 2001; Ipatov, 2001). В (Ипатов, 2000) для планетезималей из зоны питания Урана и Нептуна значение p_E было получено равным 1.2×10^{-6} . При этих оценках считалось, что доля планетезималей, достигавших орбиты Земли, равна 0.1; характерное время, в течение которого планетезималь, достигшая орбиты Земли, пересекала орбиту Земли, считалось равным 5×10^3 лет, а вероятность столкновения такой планетезимали (вышедшей на орбиту, пересекающую орбиту Земли) с Землей за год полагалась равной 2.5×10^{-9} . В приведенных нами выше оценках доставки воды к Земле, как и в (Ипатов, 1993, 2000), суммарная масса тел за орбитой Юпитера оценивалась порядка 200 масс Земли. Масса диска планетезималей, вплоть до $200m_{\rm F}$, рассматривалась также в (Hahn, Malhotra, 1999).

В (Canup, Pierazzo, 2006) получено, что при столкновении планетезимали с Землей со скоростью, большей 1.4 параболической скорости, при угле столкновения, большем 30°, теряется более 50% воды ударника. Поэтому количество воды, вошедшей в состав планет земной группы и Луны, могло быть меньше количества воды, доставленной к этим небесным тела.

С различных расстояний от Солнца тела могли приходить к Земле в разное время. Тела, первоначально пересекавшие орбиту Юпитера, могли приходить к орбите Земли в основном в течение первого миллиона лет. Тела, содержавшие воду и летучие, мигрировали к планетам земной группы также из-за орбиты Сатурна и из зоны внешнего астероидного пояса. Время миграции тел из зон питания Урана и Нептуна зависит от того, когда в этой зоне появились крупные зародыши этих планет. Основные изменения элементов орбит зародышей планет-гигантов в расчетах (Ипатов, 1993, 2000) происходили за время не более 10 млн лет, хотя отдельные тела могли выпадать на эти планеты через время порядка миллиардов лет. Наши расчеты миграции тел показали, что при современных орбитах и массах планет некоторые тела из зоны Урана и Нептуна могли выпадать на Землю через время большее 20 млн лет. При начальном значении a_0 большой полуоси орбиты тела в диапазоне от 4 до 5 а. е. большинство выпадений тел на Землю происходило в течение первых 10 млн лет. При а, близком к 3 а. е., и слабо эксцентричных начальных орбитах первые тела могли начинать достигать орбиту Земли через время большее 1 млрд лет. Некоторые тела с $3 \le a_0 \le 3.7$ а. е. могут выпадать на Землю и через миллиарды лет. Такие тела могли участвовать в "поздней тяжелой бомбардировке" (LHB) Земли и Луны.

В рассмотренных вариантах расчетов отношение *r*_{ЕМ} числа тел, выпадавших на Землю, к числу тел, выпадавших на Луну, было меньше отношения масс этих небесных объектов. На основе расчетов миграции планетезималей в зоне питания планет земной группы, приведенных в (Ипатов, 2019), можно сделать вывод о том, что отношение *r*_{EM} количества планетезималей, сталкивающихся с Землей и Луной, варьировалось в основном от 20 до 40. Разброс значений этого отношения был вызван рассмотрением планетезималей с различными начальными значениями больших полуосей и эксцентриситетов их орбит. Для планетезималей с большими полуосями орбит $0.9 \le a_0 \le$ ≤ 1.1 а. е и с небольшими эксцентриситетами отношение $r_{\rm FM}$ было в основном в диапазоне от 30 до 40. Планетезимали, первоначально более удаленные от орбиты Земли, приходили к ней с более эксцентричных орбит, и такое отношение r_{EM} для них было меньше, чем для близких слабо эксцентричных орбит.

Таблица 1. 🤇	Значения v _{relE} относительной скорости вхо	ода тела в сферу действия Земли и значения скорост.	ей v _{colE}
и v _{colM} столн	кновений тел с Землей и Луной для некотор	орых значений отношения <i>r_{EM} количества планетези</i>	імалей,
сталкиваюц	цихся с Землей и Луной		

r _{EM}	14.56	16.4	16.6	17	17.4	17.89	20	30	40
<i>v_{relE}</i> , км/с	37.82	23.14	22.38	21.07	19.96	18.81	15.42	9.56	7.35
$v_{\rm colM}$, км/с	37.89	23.26	22.51	21.20	20.10	18.96	15.60	9.85	7.73
$v_{\rm colE}$, км/с	39.44	25.70	25.02	23.85	22.88	21.88	19.05	14.71	13.38

При рассмотрении модели, в которой массы зародышей планет земной группы и Луны были в 10 раз меньше современных масс этих небесных тел, отношение $r_{\rm EM01}$ количества планетезималей, сталкивающихся с зародышами Земли и Луны, варьировалось в основном от 23 до 26 для планетезималей с $0.7 \le a_0 \le 1.1$ а. е. и от 17 до 20 при $0.5 \le a_0 \le 0.7$ а. е. и $1.1 \le a_0 \le 1.3$ а. е. В (Ипатов, 2019) при массах зародышей, равных 0.3 от современных масс небесных объектов, отношение количества планетезималей, сталкивающихся с зародышами Земли и Луны, достигало 54 при миграции планетезималей с $0.3 \le a_0 \le 0.5$ а. е.

На основе наших новых расчетов миграции тел с $3 \le a_0 \le 5$ а. е. можно сделать вывод о том, что примерно для 80% вариантов расчетов $16.4 \le r_{\rm EM} \le 17.4$. Для других вариантов расчетов $r_{\rm EM}$ могло принимать значения, равные 14.56 и 17.89. Согласно (Маров, Ипатов, 2018), для планетезималей из зоны питания Юпитера и Сатурна (с $5 \le a_0 \le 12$ а.е.) отношение $r_{\rm EM}$ количества планетезималей, сталкивающихся с Землей и Луной, осредненное по 2000—2500 телам в каждой серии расчетов, варьировалось в основном от 16.47 до 16.72.

Если не учитывать гравитационное влияние небесных тел, то вероятность столкновения малого тела с небесным объектом массы *m* пропорциональна квадрату радиуса этого объекта, а при одинаковой плотности пропорциональна $m^{2/3}$. Отношение масс Земли и Луны (81.3) в степени 2/3 равно 18.77. Реальное отношение радиусов Земли и Луны равно 3.667, а квадрат этого отношения равен 13.45. Из-за большего гравитационного влияния Земли, чем Луны, полученные значения $r_{\rm EM}$ больше 13.45. Квадрат эффективного радиуса $r_{\rm ef}$ небесного тела радиуса *r* равен

$$r_{\rm ef}^2 = r^2 \Big[1 + (v_{\rm par}/v_{\rm rel})^2 \Big],$$
 (1)

где v_{par} — параболическая скорость на поверхности этого небесного тела, а v_{rel} — относительная скорость малого тела при его входе в сферу действия небесного объекта (точная формула справедлива для относительной скорости на бесконечности).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

ХАРАКТЕРНЫЕ СКОРОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ ТЕЛ С ЛУНОЙ И ЗЕМЛЕЙ

В расчетах (Nesvorný et al., 2017) средние скорости столкновений с Землей астероидов, большие полуоси первоначальных орбит которых были в диапазоне от 1.6 до 3.3 а. е., варьировались от 21 до 23.5 км/с.

На основании отношения $r_{\rm EM}$ количества планетезималей, сталкивающихся с Землей и Луной, можно оценить характерную скорость $v_{\rm relE}$ (относительно Земли) планетезималей при их входе в сферу действия Земли. Учитывая, что $r_{\rm EM}$ равно отношению квадратов эффективных радиусов Земли и Луны, и используя формулу (1), для отношения $v_{\rm relE}/v_{\rm parE}$ относительной скорости входа тела в сферу действия Земли к параболической скорости $v_{\rm parE} = 11.186$ км/с на поверхности Земли получаем

$$(v_{\rm relE}/v_{\rm parE})^2 = [r_{\rm EM}(v_{\rm parM}/v_{\rm parE})^2(r_{\rm M}/r_{\rm E})^2 - 1]/[1 - r_{\rm EM}(r_{\rm M}/r_{\rm E})^2],^{(2)}$$

где $r_{\rm M}$ и $r_{\rm E}$ — радиусы Луны и Земли, $v_{\rm parM}$ и $v_{\rm parE}$ — параболические скорости на поверхности Луны и Земли, соответственно. Учитывая, что для скоростей $v_{\rm colE}$ и $v_{\rm colM}$ столкновений тел с Землей и Луной справедливы соотношения $v_{\rm colE}^2 = v_{\rm relE}^2 + v_{\rm parE}^2$ и $v_{\rm colM}^2 = v_{\rm relM}^2 + v_{\rm parM}^2$, и полагая $v_{\rm relE} = v_{\rm relM}$, для некоторых значений $r_{\rm EM}$ в таблице 1 приводим значения $v_{\rm relE}$, $v_{\rm colM}$ и $v_{\rm colE}$.

Учитывая приведенные в предыдущем разделе значения $r_{\rm EM}$, можно сделать выводы о характерных скоростях столкновений тел с Землей и Луной современных масс для ряда случаев. Для планетезималей с большими полуосями начальных орбит $0.9 \le a_0 \le 1.1$ а. е. и с небольшими начальными эксцентриситетами, (при $30 \le r_{\rm EM} \le 40$) характерные скорости их столкновений с Землей были в основном в диапазоне от 13 до 15 км/с, а с Луной от 8 до 10 км/с. Для планетезималей, приходивших из других частей зоны питания планет земной группы, (при $20 \le r_{\rm EM} \le 40$) разброс характерных скоростей столкновений планетезималей с Землей был в основном в диапазоне от 13 до 19 км/с, а с Луной — от 8 до 16 км/с. Для большин-

Таблица 2. Значения v_{relE01} относительной скорости входа планетезимали в сферу действия зародыша Земли и значения скоростей v_{colE01} и v_{colM01} столкновений планетезималей с зародышами Земли и Луны для некоторых значений отношения r_{EM01} количества планетезималей, сталкивающихся с зародышами Земли и Луны. Массы зародышей в 10 раз меньше современных масс Земли и Луны. Начальные значения больших полуосей орбит планетезималей, соответствующих r_{EM01} , находились в диапазоне от a_{0min} до $a_{0min} + 0.2$ а. е. T – рассматриваемый интервал времени в млн лет

<i>a</i> _{0min} , a. e.	0.5	0.5	0.7	0.7	0.9	0.9	1.1	1.1
<i>T</i> , млн лет	5	20	1	20	1	20	5	20
$r_{\rm EM01}$	19.8	18.1	25.6	23.2	24.0	23.5	17.3	17.1
<i>v</i> _{relE01} , км/с	7.30	8.55	5.22	5.85	5.62	5.57	9.41	9.67
<i>v</i> _{colE01} , км/с	8.96	10.01	7.36	7.82	7.65	7.61	10.75	10.97
<i>v</i> _{colM01} , км/с	7.38	8.62	5.24	5.96	5.73	5.67	9.48	9.73

ства тел с большими полуосями начальных орбит от 3 до 5 а. е. (при $16.4 \le r_{\rm EM} \le 17.4$) аналогичный разброс скоростей столкновений был от 23 до 26 км/с для Земли, и от 20 до 23 км/с - для Луны. Однако для всех тел из этой зоны (при $14.56 \le r_{\rm EM} \le$ ≤ 17.89) диапазон скоростей был шире: от 22 до 39 км/с для Земли и от 19 до 38 км/с для Луны.

При меньших массах зародышей Земли и Луны скорости столкновений были меньше. В (Ипатов, 2019) представлены результаты расчетов миграции планетезималей, начальные значения больших полуосей орбит которых находились в диапазоне от $a_{0\min}$ до $a_{0\min} + 0.2$ а. е. (значения $a_{0\min}$ варьировались от 0.3 до 1.3 а. е.), начальные эксцентриситеты орбит которых равнялись 0.05, а начальные наклонения в радианах равнялись 0.025. Вычислялись вероятности столкновений планетезималей с зародышами планет земной группы и Луны, массы которых составляли k_m от современных масс планет и Луны (k_m бралось равным 0.1, 0.3 или 1). Для интервала Твремени, равного 1, 5 или 20 млн лет, при $k_m = 0.1$ значения отношения r_{EM01} количества планетезималей, сталкивавшихся с зародышами Земли и Луны, приведены в таблице 2. Реально эти зародыши могли существенно изменить свои массы за время не более 1 млн лет. Данные для интервала в 20 млн лет приведены для большей статистики. В (Ипатов, 2019) был сделан вывод, что Земля и Венера приобрели более половины своих масс за время не более 5 млн лет. Используя формулу, аналогичную формуле (2), для зародышей Земли и Луны мы вычислили приведенные в таблице 2 значения *v*_{relE01} относительной скорости входа планетезимали в сферу действия зародыша Земли. В этой таблице также приведены значения скоростей *v*_{colE01} и *v*_{colM01} столкновений планетезималей с зародышами Земли и Луны для некоторых значений отношения $r_{\rm EM01}$. Данные при T = 20 млн лет соответствовали большему росту средних эксцентриситетов орбит планетезималей и в основном мажорантной оценке скоростей столкновений.

Однако для рассмотренных вариантов с различными значениями Т разброс скоростей столкновений был сравнительно небольшим. Из данных таблицы 2 видно, что характерные скорости столкновений планетезималей, первоначально находившихся сравнительно недалеко от орбиты зародыша Земли, с зародышами Земли и Луны с массами, в 10 раз меньшими современных масс этих небесных объектов, находились в основном в диапазоне от 7 до 8 км/с для зародыша Земли и от 5 до 6 км/с для зародыша Луны. Для планетезималей, приходивших из более удаленных от орбиты Земли областей зоны питания планет земной группы, характерные скорости были от 9 до 11 км/с для столкновений с зародышем Земли, и от 7 до 10 км/с для столкновений с зародышем Луны.

Приведенные в таблицах 1–2 значения характерных скоростей столкновений тел с Луной или с зародышем Луны в несколько раз больше соответственно параболической скорости на поверхности Луны ($v_{parM} = 2.38 \text{ км/с}$) или на поверхности зародыша Луны, с массой в 10 раз меньшей массы Луны ($v_{parM01} = 1.1 \text{ км/с}$). Например, $v_{colM}/v_{parM} = 8.8$ при $v_{colM} = 21 \text{ км/с}$ и $v_{colM01}/v_{parM01} = 5.2$ при $v_{colM01} = 5.7 \text{ км/с}$.

выводы

Рассмотрена доставка вещества малых тел/планетезималей к Земле и Луне в процессе их роста. Показано, что суммарная масса льда воды в телах, доставленных к Земле из зоны питания планет-гигантов и внешнего астероидного пояса, могла быть соизмерима с массой земных океанов. Планетезимали, первоначально пересекавшие орбиту Юпитера, могли приходить к орбите Земли в основном в течение первого миллиона лет со времени зарождения Солнечной системы. Большинство выпадений на Землю тел, первоначально находившихся на расстоянии от 4 до 5 а. е. от Солнца, происходило в течение первых 10 млн лет. Времена до выпадений на Землю тел из зоны Урана и Нептуна могли превышать 20 млн лет.

С расстояний от Солнца примерно от 3 до 3.5 а. е. отдельные тела могли выпадать на Землю и Луну через несколько миллиардов лет для модели, учитывающей только гравитационное влияние планет.

Отношение количества тел, сталкивающихся с Землей и Луной, варьировалось в основном от 20 до 40 для планетезималей из зоны питания планет земной группы. Для тел, пришедших с расстояний от Солнца, больших 3 а. е., это отношение было в основном в районе 16.4 и 17.4. Характерные скорости столкновений планетезималей из зон питания планет земной группы с Луной варьировались от 8 до 16 км/с в зависимости от начальных расстояний планетезималей от Солнца и их эксцентриситетов. Скорости столкновений с Луной тел, пришедших из зон питания Юпитера и Сатурна, лежали в основном от 20 до 23 км/с. Характерные скорости столкновений планетезималей, первоначально находившихся на расстоянии от Солнца от 0.7 до 1.1 а. е., с зародышами Земли и Луны с массами, в 10 раз меньшими современных масс этих небесных объектов, находились в основном в диапазоне от 7 до 8 км/с для зародыша Земли и от 5 до 6 км/с для зародыша Луны. Для планетезималей, приходивших из более удаленных от орбиты Земли областей зоны питания планет земной группы, характерные скорости были от 9 до 11 км/с для столкновений с зародышем Земли, и от 7 до 10 км/с для столкновений с зародышем Луны.

Исследования выпадений тел на Землю были выполнены в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0004. Исследования выпадения тел на Луну были выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00120, https://rscf.ru/project/ 21-17-00120/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев С.В., Кривцов А.М., Галимов Э.М. (2011) Исследование процесса роста системы планета-спутник в результате аккумуляции вещества пылевого облака. *Астрон. вестник* **45**(5), 420-429.

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

Галимов Э.М. (1995) Проблема происхождения системы Земля-Луна. Проблемы зарождения и эволюции биосферы (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Наука, 8-45. Галимов Э.М. (2008) Современное состояние проблемы происхождения системы Земля-Луна. Проблемы зарождения и эволюции биосферы (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 213-222.

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

Galimov E. M. (2011) Formation of the Moon and the Earth from a common supraplanetary gas-dust cloud (lecture presented at the XIX all-Russia symposium on isotope

geochemistry on November 16, 2010). *Geochem. Int.* **49**(6) 537-554.

Галимов Э.М. (2013) Анализ изотопных систем (Hf-W, Rb-Sr, J-Pu-Xe, U-Pb) применительно к проблеме формирования планет на примере системы Земля-Луна. Проблемы зарождения и эволюции биосферы (Под ред. Галимова Э.М.) М.: КРАСАНД, 47-59.

Галимов Э.М., Кривцов А.М., Забродин А.В., Легкоступов М.С., Энеев Т.М., Сидоров Ю.И. (2005) Динамическая модель образования системы Земля—Луна. *Геохимия*. (11), 1139-1150.

Galimov E.M., Sidorov Yu.I., Krivtsov A.M., Zabrodin A.V., Legkostupov M.S., Eneev T.M. (2005) Dynamic model for the formation of the Earth-Moon system. *Geochem. Int.* **43**(11), 1045-1055.

Горькавый Н.Н. (2007) Образование Луны и двойных астероидов. Изв. Крымской Астрофиз. Обс. **103**(2), 143-155.

Ипатов С.И. (1993) Миграция тел в процессе аккумуляции планет. Астрон. вестник. 27(1), 83-101.

Ипатов С.И. (1995) Миграция малых тел к Земле. *Астрон. вестник*. **29**(4), 304-330.

Ипатов С.И. (2000, 2021) Миграция небесных тел в Солнечной системе. Изд-во УРСС, 320 с.

Ипатов С.И. (2017) Формирование транснептуновых спутниковых систем на стадии сгущений. *Астрон. вестник* **51**(4), 321-343.

Ипатов С.И. (2018) Формирование зародышей Земли и Луны из общего разреженного сгушения и их последующий рост. *Астрон. вестник* **52**(5), 411-426.

Ипатов С.И. (2019) Вероятности столкновений планетезималей из различных областей зоны питания планет земной группы с формирующимися планетами и Луной. *Астрон. вестник* **53** (5), 349-379.

Маров М.Я. (2017) Космос. От Солнечной системы вглубь Вселенной. М.: Физматлит, 536 с.

Маров М.Я., Ипатов С.И. (2005) Миграция пылевых частиц и доставка летучих на планеты земной группы. *Астрон. вестник* **39**(5), 1-5.

Маров М.Я., Воропаев С.А., Ипатов С.И., Бадюков Д.Д., Слюта Е.Н., Стенников А.В., Федулов В.С., Душенко Н.В., Сорокин Е.М., Кронрод Е.В. (2019) Формирование Луны и ранняя эволюция Земли. URSS. 2019. 320 с.

Мясников В.П., Титаренко В.И. (1989) Эволюция самогравитирующих сгустков газопылевой туманности, участвующих в аккумуляции планетных тел. *Астрон. вестник* **23**(1), 14-26.

Мясников В.П., Титаренко В.И. (1989а) Эволюция самогравитирующего газопылевого сгустка с учетом переноса излучения в диффузионном приближении. *Астрон. вестник* **23**, 207-219.

Cameron A.G.W., Ward W.R. (1976) The origin of the Moon. *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 7, 120-122 (abstract).

Canup R.M. (2004) Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, **168**(2), 433-456.

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

Canup R.M., Asphaug E. (2001) Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* **412**(6848), 708-712.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

Canup R.M., Pierazzo E. (2006) Retention of water during planet-scale collisions. *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.2146.

Canup R.M., Barr A.C., Crawford D.A. (2013) Lunarforming impacts: High-resolution SPH and AMR-CTH simulations. *Icarus* **222**, 200-219.

Canup R.M., Righter K., Dauphas N., Pahlevan K., Ćuk M., Lock S.J., Stewart S.T., Salmon J., Rufu R., Nakajima M., Magna T. (2021). Origin of the Moon. In *New Views on the Moon II*; arXiv:2103.02045.

Citron R.I., Aharonson O., Perets H., Genda H. (2014) Moon formation from multiple large impacts. *45th Lunar and Planet. Sci. Conf.* #2085 (abstract).

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

Cuk M., Hamilton D.P., Lock S.J., Stewart S.T. (2016) Tidal evolution of the Moon from a high-obliquity, highangular-momentum Earth. *Nature* **539**, 402-406.

Cuzzi J.N., Hogan R.C. (2012) Primary accretion by turbulent concentration: The rate of planetesimal formation and the role of vortex tubes. *43th Lunar and Planet. Sci. Conf.* #2536 (abstract).

Cuzzi J.N., Hogan R.C., Sharif K. (2008) Toward planetesimals: Dense chondrule clumps in the protoplanetary nebula. *Astrophys. J.* **687**, 1432-1447.

Cuzzi J.N., Hogan R.C., Bottke W.F. (2010) Towards initial mass functions for asteroids and Kuiper belt objects. *Icarus* **208**, 518-538.

Davidsson B.J.R., Sierks H., Güttler C., Marzari F., Pajola M., Rickman H., A'Hearn M.F., Auger A.-T., El-Maarry M.R., Fornasier S., Gutiérrez P.J., Keller H.U., Massironi M., Snodgrass C., Vincent J.-B., and 33 co-authors. (2016) The primordial nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astron. and Astrophys.* **592**, A63, 30 pp.

Drake M., Campins H. (2006) Origin of water on the terrestrial planets. *Proc. IAU Symp. 229 "Asteroids, Comets, and Meteors".* 381-394.

Galimov E.M., Krivtsov A.M. (2012) *Origin of the Moon. New concept.* Berlin.: De Gruyter, 168 p.

Gorkavyi N.N. (2004) The new model of the origin of the moon. *Bulletin of the American Astron. Society.* **36**, 861.

Greenberg J.M. (1998) Making a comet nucleus. Astron. and Astrophys. **330**, 375-380.

Hahn J.M., Malhotra M. (1999) Orbital evolution of planets embedded in a planetesimal disk. *Astron. J.* **117**, 3041-3053.

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

Ipatov S.I. (1999) Migration of trans-Neptunian objects to the Earth. *Celest. Mech. Dyn. Astron.* **73**, 107-116.

Ipatov S.I. (2001) Comet hazard to the Earth. *Adv. Space Research* **28** (8), 1107-1116.

Ipatov S.I. (2010) Collision probabilities of migrating small bodies and dust particles with planets. *Proc. IAU* **5**, *Symp. S263. "Icy bodies in the Solar System*" (Eds. Fernandez J.A., Lazzaro D., Prialnik D., Schulz R.). Cambridge Univ. Press, 41-44.

Ipatov S.I. (2020) Migration of planetesimals from beyond Mars' orbit to the Earth. *14th Europlanet Science Congress 2020*, Online at https://www.epsc2020.eu/, id. EPSC2020-71; https://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2020/EP-

SC2020-71.html.

https://doi.org/10.5194/epsc2020-71

Ipatov S.I., Mather J.C. (2004) Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets. *Adv. Space Research* **33**(9), 1524-1533.

Ipatov S.I., Mather J.C. (2006) Migration of small bodies and dust to near-Earth space. *Adv. Space Research* **37**(1), 126-137.

Ipatov S.I., Mather J.C. (2007) Migration of comets to the terrestrial planets. *Proc. IAU Symp. No. 236 "Near-Earth Objects, Our Celestial Neighbors: Opportunity and Risk"* (Eds. A. Milani, G.B. Valsecchi, D. Vokrouhlický). Cambridge Univ. Press, Cambridge, 55-64.

Johansen A., Oishi J.S., Mac Low M.-M., Klahr H., Henning T., Youdin A. (2007) Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks. *Nature* **448**, 1022-1025.

Johansen A., Youdin A., Klahr H. (2009) Zonal flows and long-lived axisymmetric pressure bumps in magnetorotational turbulence. *Astrophys. J.* **697**, 1269-1289.

Johansen A., Youdin A., Mac Low M.-M. (2009a) Particle clumping and planetesimal formation depend strongly on metallicity. *Astrophys. J.* **704**, L75-L79.

Johansen A., Klahr H., Henning T. (2011) High-resolution simulations of planetary formation in turbulent protoplanetary discs. *Astron. Astrophys.* **529**, A62, 16 pp.

Johansen A., Youdin A.N., Lithwick Y. (2012) Adding particle collisions to the formation of asteroids and Kuiper belt objects via streaming instabilities. *Astron. Astrophys.* **537**, A125. 17 pp.

Levison H.F., Dones L., Chapman C.R., Stern S.A., Duncan M.J., Zahnle K. (2001) Could the lunar "late heavy bombardment" have been triggered by the formation of Uranus and Neptune? *Icarus* **151**, 286-306.

Levison H.F., Duncan M.J. (1994) The long-term dynamical behavior of short-period comets. *Icarus* **108**(1), 18-36.

Lunine J.I., Chambers J., Morbidelli A., Leshin L.A. (2003) The origin of water on Mars. *Icarus* **165**(1) 1-8.

Lunine J., Graps A., O'Brien D.P., Morbidelli A., Leshin L., Coradini A. (2007) Asteroidal sources of Earth's water based on dynamical simulations. *38th Lunar and Planet. Sci. Conf.* #1616 (abstract).

Lyra W., Johansen A., Klahr H., Piskunov N. (2008) Embryos grown in the dead zone. Assembling the first protoplanetary cores in low mass self-gravitating circumstellar disks of gas and solids. *Astron. and Astrophys.* **491**, L41-L44.

Lyra W., Johansen A., Zsom A., Klahr H., Piskunov N. (2009) Planet formation bursts at the borders of the dead zone in 2D numerical simulations of circumstellar disks. *Astron. and Astrophys.* **497**, 869-888.

Marov M. (2018) The Formation and Evolution of the Solar System. *Oxford Research Encyclopedia of Planetary Science* (Eds. P Read et al.). Oxford: Oxford University Press, id.2.

Marov M.Ya., Ipatov S.I. (2001) Volatile inventory and early evolution of planetary atmospheres. *Collisional processes in the solar system* (Eds. Marov M.Ya., Rickman H.) *Astrophysics and space science library* **261**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 223-247.

Marov M.Ya., Ipatov S.I. (2020) Water inventory from beyond the Jupiter orbit to the terrestrial planets and the Moon. *Proc. IAU* **14**, *Proc. IAU Symp. No. 345 "Origins: from*

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

the Protosun to the First Steps of Life" (Eds. Elmegreen B.G., Tóth L.V., Gudel M.), Cambridge Univ. Press, 164-167.

Morbidelli A., Chambers J., Lunine J.I., Petit J.M., Robert F., Valsecchi G.B., Cyr K.E. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics and Planetary Science* **35**, 1309-1320.

Morbidelli A., Lunine J.I., O'Brien D.P., Raymond S.N., Walsh K.J. (2012) Building terrestrial planets // Annual Review of Earth and Planetary Sciences 2012. **40**(1), 251-275.

Nesvorny D., Youdin A.N., Richardson D.C. (2010) Formation of Kuiper belt binaries by gravitational collapse. *Astron. J.* **140**, 785-793.

Nesvorný D., Roig F., Bottke W.F. (2007) Modeling the historical flux of planetary impactors. *Astron. J.* **153**(3), art. ID A103, 22 p.

O'Brien D.P., Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., Mandell A.M. (2014) Water delivery and giant impacts in the 'Grand Tack' scenario. *Icarus* **239**, 74-84.

Okabayashi S., Yokoyama T., Hirata T., Terakado K., Galimov E.M. (2019) Iron isotopic composition of very low-titanium basalt deduced from the iron isotopic signature in Luna 16, 20, and 24 soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Pub Date: 2019-10-23. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.020; https://www.x-mol. com/paper/5910114

Petit J.-M., Morbidelli A., Chambers J. (2001) The primordial excitation and clearing of the asteroid belt. *Icarus* **153**(2), 338-347.

Raymond S.N., Quinn T., Lunine J.I. (2004) Making other earths: dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery. *Icarus* **168**(1), 1-17.

Ringwood A.E. (1989) Flaws in the giant impact hypothesis of lunar origin. *Earth and Planetary Science Letters* **95**(3–4), 208-214.

Rufu R., Aharonson O. (2015) A multiple impact hypothesis for Moon formation. *46th Lunar Planet. Sci. Conf.* #1151 (abstract).

Rufu R., Aharonson O. (2017) A multiple-impact origin for the Moon. *Nature Geoscience* **10**, 89-94.

Youdin A.N. (2011) On the formation of planetesimals via secular gravitational instabilities with turbulent stirring. *Astrophys. J.* **731**, A99, 18 pp.

Youdin A.N., Kenyon S.J. (2013) From disks to planets. *Planets, stars and stellar systems* (Eds. Oswalt T.D., French L.M., Kalas P.). Solar and Stellar Planetary Systems, Springer Science + Business Media Dordrecht. **3**, 1-62.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЛУНЫ

© 2021 г. О. Л. Кусков^{*a*, *}, Е. В. Кронрод^{*a*, **}, Којі Matsumoto^{*b*, *c*, ***, В. А. Кронрод^{*a*, ****}}

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bRISE Project, National Astronomical Observatory of Japan, 2-12, Hoshigaoka, Mizusawa, Oshu, Iwate 023-0861, Japan ^cThe Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI, Shonan Village, Hayama, Kanagawa 240-0193, Japan

> *e-mail: ol_kuskov@mail.ru **e-mail: e.kronrod@gmail.com ***e-mail: koji.matsumoto@nao.ac.jp ****e-mail: va_kronrod@mail.ru Поступила в редакцию 30.04.2021 г. После доработки 04.06.2021 г. Принята к публикации 10.06.2021 г.

Особое место в геохимии и геофизике Луны занимает проблема строения центральной области ядра и, прилегающего к нему переходного слоя, расположенного на границе между твердой мантией и жидким или частично расплавленным ядром. В настоящем исследовании на основе совместной инверсии прямо не связанных между собой сейсмических, селенофизических и геохимических параметров проведено моделирование химического состава мантии и внутреннего строения центральной области Луны. Решение обратной задачи основано на байесовском подходе с применением алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса. Результаты показывают, что радиус центральной области Луны составляет около 500-550 км. Толщина переходного слоя, радиусы внешнего и внутреннего ядра довольно слабо зависят от валового состава моделей силикатной Луны с разным содержанием тугоплавких оксидов. Силикатная порция Луны обогащена FeO (12–13 мас. %, FeO ~ 1.5 × BSE) и обеднена MgO (магнезиальное число Mg# 79-81) по отношению к валовому составу силикатной Земли (BSE), что отвергает возможность формирования Луны из вещества примитивной мантии Земли и не находит адекватного объяснения в существующих канонических и неканонических моделях происхождения Луны. Концентрации SiO₂ во всех зонах мантии Луны изменяются незначительно и составляют 52– 53 мас. %, причем преобладающим минералом верхней мантии является низко кальциевый ортопироксен, а не оливин. В отношении оксида алюминия мантия Луны стратифицирована, с более высоким содержанием Al₂O₃ в нижней мантии по сравнению с вышележащими оболочками. Частично расплавленный переходный слой, окружающий ядро, имеет толщину около 200-250 км. Радиусы твердого внутреннего ядра находятся в пределах 50–250 км, а наиболее вероятные радиусы жидкого внешнего ядра ~300-350 км. Проведено сопоставление физических характеристик лунного ядра с экспериментальными измерениями плотности и скорости звука жидких сплавов Fe(Ni)-S-C-Si. Если сейсмическая модель жидкого внешнего ядра с $V_P = 4100 \pm 200$ м/с (в работе R.C. Weber с соавторами 2011 года) достаточно надежна, то этот диапазон неопределенности лучше всего согласуется со скоростью звука $V_P = 3900 - 4100$ м/с жидких Fe(Ni)–S сплавов с содержанием серы до ~10 мас. % и плотно-стью 6200–7000 кг/м³, а также с инвертированными значениями плотности и скорости звука внешнего ядра. Значения V_P жидких Fe-Ni-C и Fe-N-Si сплавов при 5 ГПа превышают сейсмические оценки скорости звука во внешнем ядре Луны, что указывает на меньшую вероятность вхождения углерода и кремния в состав ядра в качестве доминирующих легких элементов. Внутреннее Fe(Ni)-ядро (возможно, с незначительным содержанием легких элементов – серы, углерода) является предположительно твердым с плотностью 7500–7700 кг/м³. Различие в плотности между внутренним и внешним ядрами Δρ ~ 500–1000 кг/м³ можно объяснить различием в их составе.

Ключевые слова: Луна, скорость звука, плотность, Fe–Ni–S–C–Si-жидкости, переходный слой, мантия, ядро

DOI: 10.31857/S0016752521110066

ВВЕДЕНИЕ

Ключевая для планетологии и геохимии проблема происхождения и состава Луны важна не только сама по себе, но оказывается тесно связанной с до сих пор нерешенной проблемой происхождения системы Земля—Луна (Urey, 1951; Ле-

вин, Маева, 1975; Рускол, 1997; Галимов, 1995; Discussion Meeting Issue, 2014; Canup, 2014; Nielsen et al., 2021). В Солнечной системе Луна является единственным космическим телом, кроме Земли, для которого исследованы образцы пород и получены сейсмические данные. Химический состав, внутреннее строение и физическое состояние Луны тесно связаны с моделями ее формирования, теплового режима и крупномасштабной химической и магматической дифференциации. Изучение Луны, начатое более 50 лет назад в XX веке космическими аппаратами Luna, Apollo, Clementine, Lunar Prospector и продолженное в XXI веке зондами LRO (Lunar Reconnaissance Orbiter), GRAIL (Gravity Recovery and Interior Laboratory), Kaguya/SELENE, Chang' E, Chandrayaan, позволило провести топографическое, минералогическое и гравитационное картирование лунной поверхности и установить особенности строения недр. Полученные сведения позволили сделать исключительно важные выводы для геологии, геохимии и геофизики Луны (Wieczorek et al., 2006; Lognonné, 2005; Khan et al., 2014; Williams et al., 2014; Xiao, Head, 2020), но не дали достоверных аргументов в отношении проблемы происхождения Луны, ее химического состава и внутреннего строения, физического состояния центральной области и размеров ядра. Многие загадки и проблемы в отношении происхождения Луны и ее термохимической эволюции остаются дискуссионными.

Динамические модели формирования Луны противоречивы. Каждая из них (отделения от Земли, захвата, формирования Луны из роя тел, обращающихся вокруг Земли, мегаимпакта, макроимпактов, модель синестии, образования Луны путем фрагментации разреженного протопланетного сгущения) в той или иной степени вносит определенные аргументы в решение проблемы. Однако в целом ни одна из них на дает удовлетворительного объяснения особенностям лунной геохимии из-за отсутствия адекватного решения проблемы совмещения изотопной идентичности ряда элементов (кислород, кремний, титан, вольфрам), обеднения летучими и сидерофильными элементами, достаточно убедительной оценки состава ударника и ударных параметров, соотношения масс ударника и мишени или доли массы, которая захватывается в рой при столкновении двух тел, существенных различий в распространенности FeO и тугоплавких элементов по сравнению с валовым составом силикатной порции Земли (Левин, Маева, 1975; Рускол, 1997; Галимов, 2011, 2019; Hartmann, 2014; Discussion Meeting Issue, 2014; Афанасьев, Печерникова, 2019; Canup, 2014; Hosono et al., 2019; Lock et al., 2019; Nielsen et al., 2021). Геохимическая разработка и компьютерное моделирование эволюции системы Земля—Луна связана с пионерскими работами Э.М. Галимова (Галимов, 1995; Galimov, Krivtsov,

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

2012). Модель, основана на предположении, что система Земля—Луна образовалась не в результате мегаимпакта, а путем фрагментации массивного газо-пылевого сгущения, которое на заключительной стадии аккреции приводит к относительному обеднению Луны железом, утрате летучих и повышенной концентрации тугоплавких компонентов по сравнению с Землей.

Петролого-геохимические и изотопные исследования лунных образцов, доставленных космическими аппаратами, накладывают слабые ограничения на физические свойства мантии, тогда как измерения тепловых потоков, селенофизические, электромагнитные и сейсмические исследования дают лишь косвенную информацию о составе и температуре лунных недр. Эта проблема осложняется тем фактом, что количество известных параметров меньше числа неизвестных, причем разделение эффектов влияния состава и температуры на физические свойства представляет трудную для решения задачу. Определения количественных ограничений на состав, тепловой режим и внутреннее строение Луны остаются ключевыми проблемами лунной геохимии и геофизики.

Одним из критериев достоверности существующих гипотез может быть валовый химический состав силикатной порции Луны (BSM), выполняющий роль фундаментального геохимического ограничения при тестировании любой космогонической модели ее происхождения. Однако имеющиеся образцы лунного грунта не дают информации о составе Луны в целом. По составу глубинных пород, вынесенных на поверхность в виде ксенолитов, можно, хотя и с оговорками, судить о примитивном веществе мантии Земли. Но для спутника Земли такие данные отсутствуют. В то же время Луна – единственное космическое тело (помимо Земли), для которого известны скорости распространения сейсмических волн до глубин порядка 1200 км, полученные в рамках экспериментов по программе Apollo. Сейсмические данные – своего рода "розеттский камень" – дают важную информацию о внутреннем строении Луны (Lognonné et al., 2003; Garcia et al., 2019), но не отражают особенности ее химического состава, и поэтому требуют дешифровки в терминах химического и минерального состава.

Предполагается, что Луна обеднена летучими (K, Rb, Cs, Tl, Cd, Zn и др.) и сидерофильными (Pt, Re, Ir, Os, Ni, Co и др.) элементами (Taylor et al., 2006; Галимов, 2011), в то время как в отношении содержания основных петрогенных элементов ясности нет. В оценках химического состава Луны используются разные подходы и методы: конденсационные и геохимические модели (Morgan et al., 1978; Dauphas et al., 2014), петрологические эксперименты (Ringwood, 1977; Snyder et al., 1992; Longhi, 2006; Sakai et al., 2014), геофи-



Рис. 1. Геохимические и геофизические модели валового состава Луны (кора + мантия) по литературным данным в сравнении с составом силикатной порции Земли (звезда). М78 = Morgan et al., 1978; R77 = Ringwood, 1977; TWM = Taylor, 1982; J&D89 = Jones, Delano, 1989; S92 = Snyder, 1992; L03 = Lognonné et al., 2003; LPUM = Longhi, 2006; Kh07 = Khan et al., 2007; D14 = Dauphas et al., 2014; K19/Cold, K19/Hot (холодный и горячий температурный профиль в мантии Луны) = Kuskov et al., 2019а,b.

зические инверсии (Kronrod, Kuskov, 2011; Khan et al., 2007; Lognonné et al., 2003). Основные противоречия связаны с оценкой концентраций тугоплавких оксидов CaO и Al_2O_3 , а также FeO (рис. 1), имеющих ключевую роль в эволюции Луны и влияющих на количество и устойчивость основных минеральных фаз (плагиоклаза, оливина, пироксенов, граната), физические свойства и момент инерции.

Геофизические модели получены с помощью различных методов обработки данных сейсмического, гравитационного и электромагнитного зондирования в сочетании с расчетами фазовых равновесий (Khan et al., 2007, 2014; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov et al., 2019a,b; Kronrod et al., 2018, 2019, 2020; Garcia et al., 2019).

Геохимические модели основаны на масс-балансовых соотношениях, анализе зеленых стекол, лунных метеоритов, элементных отношениях Mg/Si, Al/Si, Mg/Al и корреляции между содержаниями Th, U и тугоплавких оксидов (Ringwood, 1977; Snyder et al., 1992; Taylor et al., 2006; Jones, Delano, 1989; Longhi, 2006; Dauphas et al., 2014). В геохимической литературе часто рассматриваются две предельные модели состава Луны: модель TWM (Taylor Whole Moon model), обогащенная (относительно земной мантии) тугоплавкими оксидами примерно на 50% (Taylor, 1982), и модель LPUM (Lunar Primitive Upper Mantle model), имеющая концентрации тугоплавких оксидов, близкие к земным, на уровне ~4% Al₂O₃ (Longhi, 2006). Обе модели по содержанию FeO различаются почти в два раза (рис. 1), то есть в отношении распространенности FeO также нет консенсуса (Kuskov, Kronrod, 2000; Sossi, Moynier, 2017). Неопределенность в оценках концентраций петрогенных элементов позволяет строить модели Луны как близкие по валовому составу к силикатной Земле, так и обогащенные Al_2O_3 , CaO. Поскольку скорости сейсмических волн и плотность зависят от химического и минерального состава, то можно ожидать, что модели Луны с различным содержанием FeO и тугоплавких оксидов будут отличаться по распределениям плотности и сейсмических скоростей.

Остаются загадки и нерешенные проблемы в отношении внутреннего строения и физического состояния центральной области Луны с параметрами T ~ 1700-2000 К, P ~ 4.5-5 ГПа. Особое место в геофизике Луны занимает проблема изучения ядра и прилегающего к нему переходного слоя — зоны пониженных скоростей/вязкости (LVZ = low-velocity / low-viscosity zone), расположенной на границе между твердой мантией и жидким или частично расплавленным ядром, который условно можно назвать слоем Ц", аналогично слою *D*" между ядром и мантией Земли. Определение размеров, состава и физических свойств центральной области необходимо для понимания теплового режима, истории лунного динамо, происхождения и эволюции Луны.

Значительный успех в изучении центральной области Луны был достигнут в результате анализа электромагнитных и селенофизических исследований космическими аппаратами Lunar Prospector, GRAIL, LLR, Kaguya (Hood et al., 1999; Williams et al., 2001, 2014; Khan et al., 2014; Shimizu et al., 2013; Raevskiy et al., 2015). О возможности существования зоны частичного плавления в подошве нижней мантии Луны говорит отсутствие глубокофокусных лунотрясений (Nakamura, 2005), анализ сейсмических данных (Weber et al., 2011), исследования по лазерной локации Луны (Williams et al., 2001) и гравитационному полю (Williams et al., 2014). В работе (Garcia et al., 2011) предложена сейсмическая модель центральной части Луны без частично расплавленного слоя.

Свидетельства, предоставляемые петрологогеохимическим анализом, носят более косвенный характер и часто связаны с идеей лунного магматического океана (lunar magma ocean, LMO). Оценки его мощности охватывают интервал глубин от верхних 500 км до частичного или полного плавления всей Луны (Shearer et al., 2006). Это – один из основных нерешенных вопросов магматической эволюции Луны. От ответа на него во многом зависят состав мантии, существование сейсмических границ и модели формирования Луны, имеющие много свободных параметров.

Кристаллизация LMO привела к образованию последовательности кумулятивных слоев, сложенных различными минералогическими ассоциациями, и сопровождалась образованием легкой анортозитовой коры, под которой находился тонкий слой кумулатов с высоким содержанием TiO₂ и FeO, а на больших глубинах – мощный слой пироксен-оливиновых кумулатов (Shearer et al., 2006; Xiao, Head, 2020). Предполагается, что при определенных условиях в этих слоях возникает инверсия плотности (Wieczorek et al., 2006; Yu et al., 2019; Khan et al., 2014). В результате гравитационной нестабильности происходит общемантийный глобальный переворот или овертон (overturn), обусловленный кристаллизацией плотных ильменитсодержащих кумулатов, содержащих радиоактивные элементы (U, Th, K), продуцирующих выделение тепла. Этот процесс способствует образованию глубинного частично расплавлен-

Kan Parker et al., 2012; Khan et al., 2014). Средняя плотность Луны указывает на сравнительно небольшое металлическое ядро, но его состав, физические свойства и размеры остаются дискуссионными. Вопрос дефицита железа на Луне играет решающую роль при обсуждении происхождения Луны (Галимов, 1995, 2019). Несмотря на то, что сейсмические данные не позволяют надежно выявить структуру ядра, в работах (Garcia et al., 2011; Weber et al., 2011) впервые сообщаются ограничения на радиус лунного ядра. Оценки получены по результатам экспериментов Apollo с использованием методов обработки массивов сейсмических событий на основе анализа лунных сейсмограмм с учетом отраженных от ядра волн.

ного материала, обогащенного FeO и TiO₂ (van

В работе (Garcia et al., 2011) в предположении адиабатического сжатия гомогенного материала радиус жидкого ядра Луны составляет 380 ± 40 км со средней плотностью $\rho = 5.2 \pm 1$ г/см³. Скорости волн в жидком ядре не определены; твердое внутреннее ядро не обнаружено, но не исключается. В работе Weber et al. (2011) представлена более детализированная модель центральной области, состоящей из частично расплавленного слоя толщиной около 150 км с вязкостью 2 × 10¹⁶ Pa s (Наrada et al., 2014), жидкого внешнего Fe-S ядра, предположительно содержащего ≤6 мас. % серы, радиусом $R = 330 \pm 20$ км и $\rho = 5.1$ г/см³, и твердого внутреннего ядра (с неопределенным количеством серы) с $R = 240 \pm 10$ км и $\rho = 8$ г/см³. Столь большие различия между моделями демонстрируют неопределенность в структуре центральной области.

Ядро Земли может содержать значительное количество (до ~10 мас. %) одного или нескольких легких элементов, таких как Si, O, S, C, H (Кусков, 1981; Литасов, Шацкий, 2016). Состав ядер

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

ряда планет земной группы и крупных спутников (Луна, Ио, Европа и Ганимед) часто рассматривается в виде модельного Fe—S сплава (Kuskov, Kronrod, 2000; Khan et al., 2007; Weber et al., 2011; Jing et al., 2014; Лебедев и др., 2016; Morard et al., 2018; Pommier, 2018). Содержание серы изменяется от ~2% в обыкновенных хондритах и углистых хондритах *CO* и *CV* до ~6 мас. % в энстатитовых и углистых хондритах *CI* (Jarosewich, 1990). Все легкие элементы в той или иной степени понижают плотность жидких сплавов железа, температура ликвидуса которых, зависящая от концентрации примеси (Si, S, C), составляет менее 1800 К при давлениях лунного ядра.

Экспериментальная информация о физикохимических свойствах Fe-расплавов при Р-Т условиях ядер крупных спутников (~5–10 ГПа, ~1500-2000 К) появилась сравнительно недавно и до сих пор остается крайне ограниченной. Проведены измерения плотности Fe-S-C-Si-pacплавов статическими методами (Balog et al., 2003; Morard et al., 2018), скорости звука ультразвуковыми методами (Nishida et al., 2020; Terasaki et al., 2019), а также расчеты твердых и жидких Fe-S растворов методом молекулярной динамики (Веlashchenko, 2014; Kuskov, Belashchenko, 2016) c применением потенциала модели погруженного атома (Embedded Atom Model). На основе совокупности методов неупругого рассеяния рентгеновских лучей и рентгеновской дифракции оценены плотности и скорости звука bcc-Fe и fcc-Fe (Antonangeli et al., 2015). Существующие геофизические и экспериментальные данные по оценкам физических свойств указывают на то, что ядро Луны состоит в основном из Fe(Ni) сплава с некоторыми дополнительными легкими элементами S, C, Si (Kuwabara et al., 2016; Terasaki et al., 2019). Однако современное состояние проблемы не позволяет отдать предпочтение какому-либо одному из перечисленных элементов.

Результаты исследования состава и строения многослойной мантии Луны на основе совместной инверсии интегрального набора, напрямую не связанных, гравитационных, сейсмических и петролого-геохимических данных (Kronrod et al., 2018, 2019; Kuskov et al. 2019a,b) использованы в настоящей работе для анализа структурных особенностей наиболее глубоких недр спутника центральной области Луны. Анализ проблемы основан на байесовском формализме с применением алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса для расчетов равновесного состава минеральных ассоциаций и физических свойств мантии в рамках системы Na₂O-TiO₂-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (NaTiCFMAS). В качестве основных геофизических граничных условий использованы эксперименты по программе Apollo и данные миссии GRAIL по изучению гравитационного поля Луны (времена пробега сейсмических волн, радиус, масса, момент инерции, число Лява второго порядка и коэффициенты добротности с периодом месяц и год). Особенность настоящей постановки состоит во включении геохимических параметров силикатной порции Луны в качестве наблюденных величин при расчете функции правдоподобия (Khan et al., 2007; Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2018). Для этого использованы ограничения на валовый состав Луны: модели с земными значениями CaO и Al₂O₃ (модели E) и модели с высоким содержанием тугоплавких оксидов (модели М). Ядро Луны моделируется двухкомпонентной системой Fe-S. Проведено сопоставление геофизических моделей ядра с экспериментальными данными по сжимаемости и скорости звука в жидких сплавах железа. Предполагается, что в результате решения обратной задачи будут получены модели внутреннего строения Луны, в некотором смысле наилучшим образом удовлетворяющие сейсмическим, селенофизическим и геохимическим ограничениям.

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ЛУНЫ

Рассматривается вязкоупругая сферически симметричная Луна (Maxwellian viscoelastic model), дифференцированная на оболочки в результате частичного плавления первоначально однородного тела. Модель Луны состоит из девяти слоев (Kronrod et al., 2018): мегареголит, кора, четырехслойная мантия, переходный слой пониженной скорости/вязкости (LVZ), внешнее жидкое ядро и твердое внутреннее ядро. Входными параметрами являются эксперименты Apollo и GRAIL, а также геохимические ограничения на валовый состав Луны в качестве наблюденных величин при расчете функции правдоподобия (Kronrod et al., 2019).

Граничные условия. Для процедуры инверсии в качестве основных граничных условий задаются следующие селенофизические и сейсмические параметры: масса (7.3463 × 10²² кг), средний радиус (1737.151 км), безразмерный момент инерции (MOI = $I_S = (I/MR^2) = 0.393112 \pm 0.000012$), число Лява второго порядка $k_2 = 0.02422 \pm 0.00022$ (Williams et al., 2014), коэффициенты добротности с периодом месяц $Q_m = 38 \pm 4$ и год $Q_a = 41 \pm 9$ (Williams, Boggs, 2015), а также времена пробега сейсмических волн (Lognonné et al., 2003), включающие 177 Р-волн и 125 Ѕ-волн из 59 источников (24 глубокофокусных и 8 приповерхостных лунотрясений, 19 метеороидных и 8 искусственных воздействий). Поскольку наибольшая неопределенность содержится в сейсмических наблюдениях, предполагается, что увеличение дисперсии σ_{tn} времен пробега позволит получить решение, удовлетворяющее всем наблюденным геохимическим и геофизическим параметрам. Проведенные численные эксперименты с утроенной ошибкой $\sigma_{tn} = 3\sigma_{tnL}$ (относительно данных Lognonné et al., 2003) показали удовлетворительное согласование геохимических и сейсмических ограничений (Kronrod et al., 2020). Для всех параметров проявляется нормальное, либо близкое к таковому, распределение. Все результаты расчетов приведены с ошибкой $\sigma_{tn} = 3\sigma_{tnL}$. Для расчетов числа Лява используется программный код (Kamata et al., 2015).

Кора. В ранних работах толщина коры в местах посадки Apollo 12, 14, 16 оценивалась около 60 км (Wieczorek et al., 2006). В связи с усовершенствованием методов анализа сейсмической информации Apollo и появлением новых данных GRAIL по гравитационному полю и топографии Луны появились более надежные оценки мощности и плотности коры (Lognonné et al., 2003; Wieczorek et al., 2013), согласно которым средняя толщина коры может варьироваться в пределах 34-43 км. Уменьшение толщины коры в 1.5-2 раза подразумевает и одновременное уменьшение валового содержания оксида алюминия в Луне, что дает дополнительную аргументацию сторонникам одинаковой распространенности тугоплавких элементов в Луне и Земле (Longhi, 2006; Dauphas et al., 2014). Здесь принято, что кора состоит из слоя мегареголита толщиной 1 км и собственно коры толщиной 34 км и средней плотностью $\rho_{crust} = 2590 \text{ kg/m}^3$ (Wieczorek et al., 2013). В мегареголите и коре средние величины сейсмических скоростей приняты по модели Weber et al. (2011). Состав коры принят по (Demidova et al., 2007; Taylor, 1982).

Мантия. Поскольку образцы глубинного вещества Луны отсутствуют, то информация о составе и структуре мантии может быть получена только из косвенных источников, таких как анализ базальтов и вулканических стекол, а также на основе совокупности геофизических данных. Существующие геохимические и геофизические модели мантии не всегда равнозначны по детальности и часто взаимно не согласованы, поскольку их построение осуществляется в рамках аксиоматики той или иной методологии и информационной системы данных.

Все опубликованные скоростные разрезы мантии, построенные на основе набора данных по временам пробега *P*-, *S*-волн, заметно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что обратные задачи, даже с априорными ограничениями, решаются не единственным образом. Обработка сейсмических экспериментов Apollo допускает зональное строение мантии и существование нескольких сейсмических границ в недрах Луны. Ранняя дифференциация Луны с выделением материковой анортозитовой коры и возраст лунных пород привели к гипотезе LMO, под которым обычно понимается внешняя оболочка, прошедшая через стадию частичного плавления (Shearer et al., 2006; Xiao, Head, 2020). Гипотеза LMO использована в качестве дополнительного петрологического ограничения на состав мантии в виде балансовых соотношений для концентраций основных оксидов (Kuskov et al., 2019a,b).

Концепция LMO предполагает, что состав первичной нижней мантии, не затронутой процессами магматической дифференциации, должен быть равен современному составу равномерно перемешанных вышележащих оболочек (коры, верхней и средней мантии), образовавшихся в результате дифференциации LMO вплоть до глубины 750 км, которая соответствует резкой сейсмической границе (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Предполагается, что эта геофизическая граница, представляющая химический раздел, маркирует подошву LMO, отражающую переход от кумулатов к недифференцированной примитивной мантии, не затронутой процессами частичного плавления. Из этого предположения следует, что состав первичной нижней мантии, идентичный составу магматического океана, должен отражать валовый состав силикатной Луны. Дифференциация до 750 км подразумевает, что алюминий, находящийся в коре, был экстрагирован из равномерно перемешанных верхних оболочек.

B соответствии с моделью (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) мантия разделена на четыре слоя (i = 1-4) с фиксированными границами на глубинах 34, 250, 500 и 750 км: верхняя мантия (Mantle 1, 34-250 км), средняя мантия (Mantle 2, 250-500 км + Mantle 3, 500-750 км) и нижняя мантия (Mantle 4), расположенная на глубинах от 750 км до границы с LVZ, и толщина которой определяется в результате решения обратной задачи. Вязкость всех слоев мантии принята равной 10²¹ Ра s. Если процесс эволюции LMO сопровождался конвективным перемешиванием, то это привело к смешению составов верхней и средней мантии, в то время как нижняя примитивная мантия не подвергалась дифференциации. В соответствии с этим предположением будем считать, что a priory неизвестный химический состав трех верхних слоев мантии, будучи одинаковым C(Mantle 1) = C(Mantle 2) = C(Mantle 3), является параметром, то есть изменяется на каждой итерации в расчете (на каждом шаге в цепи). При заданных граничных условиях состав недифференцированной нижней мантии C(Mantle 4), отражающий валовый состав силикатной Луны (BSM), параметром не является, зависит от концентраций оксидов, найденных в вышележащих оболочках (коре и трех верхних слоях мантии), и нахо-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021



Рис. 2. Потенциальный диапазон температур в мантии Луны.

дится из масс-балансовых соотношений (Кгоnrod, Kuskov, 2011). Поскольку границы в пределах мантийных слоев фиксированы (250, 500, 750 км), то мощность нижней мантии определяется в ходе расчетов, то есть глубина границы нижняя мантия — LVZ является параметром.

Температура мантии. Несмотря на то, что тепловой истории Луны посвящено множество работ, температура остается одним из наиболее неопределенных и дискуссионных параметров лунных недр. Температуры, восстановленные по сейсмическим моделям, дают значения: на границе кора-мантия $T_{40} \sim 400^{\circ}$ С, на глубинах верхней мантии $T_{150} \sim 500-700^{\circ}$ С, $T_{500} \sim 800-1000^{\circ}$ С (Kuskov et al., 2014), а на границе ядро – мантия $T \sim 1300-1500^{\circ}$ С (Weber et al., 2011; Khan et al., 2007). По совокупности литературных данных диапазон температур в мантии удовлетворяет ограничениям (Karato, 2013; Khan et al., 2014; Kronrod et al., 2019; Kuskov et al., 2019a,b)

$$\frac{450 < T_{150 \text{ KM}} < 750^{\circ}\text{C}, \ 750 < T_{500 \text{ KM}} < 1200^{\circ}\text{C},}{950 < T_{1000 \text{ KM}} < 1400^{\circ}\text{C},}$$
(1)

показанным на рис. 2, с дальнейшим возрастанием температуры до границы с ядром.

В (Kuskov et al., 2019а,b) рассмотрены два сценария термального состояния мантии с холодными и горячими селенотермами, причем на глубинах 1000 км $T < 1400^{\circ}$ С, что ниже температуры солидуса пироксенитовой или перидотитовой мантии (Ringwood, Essene, 1970). Из обработки гравитационных данных GRAIL предполагается, что на границе мантия-ядро температуры могут достигать или превышать температуру солидуса (Khan et al., 2014; Williams et al., 2014). Расчеты химического состава и физических свойств мантии в диапазоне температур на рис. 2 проведены в (Kronrod et al., 2019). Здесь, для уменьшения ко-



Рис. 3. Апостериорные вероятности функции плотности для валовых концентраций FeO в силикатной порции Луны (кора + мантия).

личества неизвестных, температуры на средних глубинах верхней, средней и нижней мантии приняты равными

$$T_{150 \text{ KM}} = 595-605^{\circ}\text{C}, \ T_{375 \text{ KM}} = 755-765^{\circ}\text{C},$$

 $T_{625 \text{ KM}} = 930-940^{\circ}\text{C}, \ T_{1000 \text{ KM}} = 1195-1205^{\circ}\text{C}.$ (2)

Геохимические модели состава Луны. Химический состав и физические свойства каждой зоны мантии моделируются в рамках системы $Na_2O-TiO_2-CaO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (NaTiCFMAS); остальные детали изложены в работах (Kuskov et al., 1989; Kuskov, Kronrod, 2009; Kuskov et al., 2014). Скачки состава и физических свойств допускаются лишь на границах зон. В каждой зоне состав, физические свойства и температура считаются постоянными и равными значениям в некоторых средних точках по разрезу мантии в сочетании с естественным требованием отсутствия инверсии плотности (Kronrod, Kuskov, 2011).

Исходя из современного уровня знаний (рис. 1) и геохимических противоречий между концептуальными моделями TWM (Taylor, 1982; Taylor et al., 2006) и LPUM (Longhi, 2006), модели Луны по валовому содержанию оксида алюминия ($C(Al_2O_3)$) можно разделить на два типа (Kronrod et al., 2018, 2019; Kuskov et al., 2019а,b): модели земного типа $3.5 \le C_{\rm F}({\rm Al}_2{\rm O}_3) \le 4.5$ мас. % (модели E, Al₂O₃ ~ 1 × × BSE) и модели, существенно обогащенные тугоплавкими оксидами $4.5 \le C_{\rm M}({\rm Al}_2{\rm O}_3) \le 7.7$ мас. % (модели M, Al₂O₃ ~ 1.2–1.7 × BSE) по сравнению с валовыми значениями силикатной Земли. Из рис. 1 видно, что за исключением оценок (Dauphas et al., 2014; Longhi, 2006) валовое содержание FeO в Луне находится в пределах $11 \le C(FeO) \le$ ≤ 14 мас. %.

Результаты инверсии на основе алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей позволили оценить валовые концентрации оксидов в силикатной порции Луны. На рис. 3 приведен пример валовых оценок FeO (Kronrod et al., 2018); аналогичные оценки сделаны и для Al₂O₃. Для обеих моделей BSM средние значения геохимических параметров валового состава силикатной Луны приняты в качестве наблюденных величин при расчете функции правдоподобия (Kronrod et al., 2018):

$$C_{\rm E} (\rm Al_2O_3) = 4.05 \pm 0.36\%,$$

$$C_{\rm M} (\rm Al_2O_3) = 5.91 \pm 0.39\%,$$
 (3)

$$C_{\rm E,M} (\rm FeO) = 12.25 \pm 1.33 \text{ mac. }\%.$$

Концентрации оксидов в верхней, средней и нижней мантии в рамках системы NaTiCFMAS с шагом 1% варьировались в пределах (мас. %):

$$25 \le MgO \le 45\%, \ 40 \le SiO_2 \le 55\%, 5 \le FeO \le 15\%, \ 0.1 \le CaO, \ Al_2O_3 \le 7\%,$$
(4)

причем концентрации Al_2O_3 и CaO связаны хондритовой зависимостью CaO ~ 0.8 Al_2O_3 (Ringwood, 1977), а концентрации других оксидов фиксированы на уровне 0.05 мас. % для Na₂O и 0.2 мас. % для TiO₂ (Snyder et al., 1992).

Следует отметить, что вариации концентраций C(FeO) и $C(Al_2O_3)$ сложным образом влияют на физические свойства, в частности, из-за зависимости модуля сдвига от содержания FeO в породе. Так, увеличение C(FeO) и уменьшение $C(Al_2O_3)$ приводит к уменьшению скоростей упругих волн, но может компенсировать изменение плотности (Kuskov et al., 2011). Рост С(FeO) приводит к уменьшению модуля сдвига и V_{S} , но влечет увеличение плотности породы. Рост C(Al₂O₃) приводит к изменению пропорции фаз и увеличению доли граната, обладающего более высокими значениями плотности и модулей сжатия и сдвига по сравнению с оливином и пироксеном. Одновременное возрастание C(FeO) и $C(Al_2O_3)$ компенсирует изменение скоростей из-за уменьшения модуля сдвига минералов, увеличения доли граната и возрастания плотности породы. Таким образом, вариации C(FeO) и изменение состава от обедненного тугоплавкими элементами до более фертильного вещества оказывает нетривиальное

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

влияние на сейсмические свойства и плотность породы. Кроме того, фертилизация сопровождается изменением пропорции фаз, например, уменьшение доли ортопироксена и увеличение доли граната.

Переходный слой. Существование переходного слоя на границе между твердой мантией и жидким внешним ядром является дискуссионным. Результаты анализа лазерной локации Луны показали, что лиссипативные потери, связанные с вращением Луны, могут быть вызваны взаимодействием на топографической границе между твердой мантией и жидким ядром. Об этом косвенно свидетельствуют селенофизические и электромагнитные данные, затухание сейсмических волн в основании нижней мантии (Nakamura, 2005; Khan et al., 2014; Williams et al., 2001; Williams et al., 2014), а также повторный анализ сейсмических данных (Weber et al., 2011). Наличие слоя повышенной диссипации в подошве мантии согласуется с частотной зависимостью Q-факторов (Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015; Harada et al., 2014), хотя возможны модели Луны без LVZ (Garcia et al., 2011; Matsuyama et al., 2016; Karato et. al., 2013). В постановке задачи слой пониженной вязкости присутствует, а его толщина и физические свойства определяются в результате решения обратной задачи; расчет вязкости производится по (Harada et al., 2014; Matsumoto et al., 2015).

Ядро. Результаты экспериментов Apollo и их математическая обработка привели к построению целого ряда сейсмических моделей Луны, но не дали прямых сведений о наличии ядра (Lognonné, 2005). Последующие данные, основанные на согласованности в стеках разных типов данных. предполагают, что Луна имеет твердое внутреннее и жидкое внешнее ядро, перекрытое частично расплавленным слоем, толщина которого может иметь неопределенность в несколько десятков километров (Weber et al., 2011; Khan et al., 2014). Поскольку очаги самых глубоких лунотрясений лежат на глубине ~1200 км, то радиус ядра скорее всего не превышает 500 км (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011). Хотя металлическое ядро с радиусом 200-400 км согласуется с геофизическими данными, легкие элементы, такие как сера, углерод и кремний, снижающие плотность и температуру плавления жидкого железа, могли войти в состав ядра в результате аккреции и процесса дифференциации LMO. Здесь предполагается, что ядро Луны состоит из внешнего жидкого ядра (с модулем сдвига $\mu = 0$ Ра и вязкостью 0 Ра s) и твердого внутреннего ядра, сейсмические свойства (V_P , V_S) и размеры которых подлежат определению. Средняя плотность внутреннего Fe-ядра или Fe-ядра с небольшим количеством серы $\rho =$ $= 7500 \ \kappa r/m^3$ принята по Kuskov, Belashchenko

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

(2016). Плотность внешнего жидкого ядра определяется в результате решения обратной задачи.

Инверсия, метод решения. Определение параметров внутреннего строения Луны, дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородного тела, основано на совместной инверсии вышеперечисленных геохимических, гравитационных и сейсмических ограничений с учетом масс-балансовых соотношений. Задача решается с помощью байесовского подхода с применением алгоритма Монте-Карло по схеме марковских цепей (Markov chain Monte Carlo, MCMC) (Khan et al., 2007; Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2018) в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса и уравнения состояния Ми-Грюнайзена-Дебая (Kuskov et al., 1983; Kuskov, Kronrod, 2009) для расчетов равновесного состава минеральных ассоциаций и физических свойств мантии в рамках системы NaTiCFMAS на основе базы данных THERMOSEISM с учетом фазовых превращений и ангармонизма: в качестве независимых компонентов приняты оксиды в сухой системе NaTiCFMAS, образующие фазы постоянного и переменного состава (Kuskov et al., 2014; Kuskov et al., 1989). Элементы, присутствующие в малых концентрациях, не рассматриваются. Предполагается, что двухвалентное железо является преобладающей формой железа в мантии Луны, поскольку для восстановительных условий лунных недр фугитивность кислорода близка или ниже буфера IW (Wieczorek et al., 2006; Rai, van Westrenen, 2014).

Как отмечалось выше, некоторые параметры были зафиксированы: химический состав и физические свойства коры, температура и толщина слоев верхней и средней мантии, плотность внутреннего ядра, вязкость твердых слоев, валовые концентрации Na_2O и TiO₂. Концентрация SiO₂ не является параметром, поскольку система NaTiCFMAS нормируется на 100%. Концентрации оксидов в нижней мантии рассчитываются из масс-балансовых соотношений. Общее количество оцениваемых параметров составляет 14: концентрации Al₂O₃, FeO и MgO в дифференцированных слоях мантии (одинаковые для всех трех верхних слоев мантии, Mantle 1-3), толщина LVZ, радиусы внешнего и внутреннего ядра, плотность, модули сжатия и сдвига в LVZ, внутреннем и внешнем ядре (за исключением модуля сдвига в жидком внешнем ядре и плотности во внутреннем ядре), вязкость LVZ.

В верхних слоях мантии концентрации основных оксидов являются параметрами модели, по ним (на каждой итерации в цепочке) с помощью программного комплекса *THERMOSEISM* рассчитываются упругие параметры (плотности, модули сжатия и сдвига), которые в свою очередь участвуют в расчетах времен пробега и в конечном итоге в расчете функции правдоподобия (LHF), которая в данной постановке записывается в виде (Matsumoto et al., 2015; Kronrod et al., 2018):

$$L(m) \propto \exp\left(-\frac{\left(d_{obs}^{mass} - d_{cal}^{mass}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{mass}^{2}} - \frac{\left(d_{obs}^{MOI} - d_{cal}^{MOI}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{MOI}^{2}} - \frac{\left(d_{obs}^{k2} - d_{cal}^{k2}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{k2}^{2}}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{\left(d_{obs}^{Qa} - d_{cal}^{Qa}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{Qa}^{2}} - \frac{\left(d_{obs}^{Qm} - d_{cal}^{Qm}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{Qm}^{2}}\right) \times \\ - \sum_{n=1}^{302} \frac{\left(d_{obs}^{\tau n} - d_{cal}^{\tau n}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{Qa}^{2}}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{\left(d_{obs}^{AIbulk} - d_{cal}^{AIbulk}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{Qa}^{2}} - \frac{\left(d_{obs}^{Febulk} - d_{cal}^{Febulk}(m)\right)^{2}}{2\sigma_{Febulk}^{2}}\right),$$

где d_{obs} , $d_{cal}(m)$, σ , τ_n обозначают наблюдаемые данные, данные, рассчитанные по модели m, неопределенность наблюдаемых данных и *n*-е время пробега сейсмических волн, соответственно. Валовые концентрации Al₂O₃ и FeO обозначены как (*Al*_{bulk}) и (*Fe*_{bulk}).

Функция правдоподобия показывает меру отклонения теоретических значений от наблюденных с учетом того, что невязка между расчетными и экспериментально определенными величинами не превышает заданной погрешности. Решение для искомых параметров определяется из их апостериорного распределения. Пространство пара-

метров опробовано с помощью 21×10^6 итераций MCMC с десятью параллельными цепочками. Длина каждой цепочки составляет 3 миллиона, и первые 30% образцов отбрасываются при обработке. В результате инверсии получаем вероятную модель Луны, которая, в определенном смысле, наилучшим образом удовлетворяет совокупности геофизических и геохимических ограничений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Задача формулируется следующим образом. При заданных селенофизических, сейсмических и геохимических условиях на модель внутреннего строения Луны, которые выбраны в качестве наблюденных величин при расчете функции правдоподобия, требуется найти химический состав мантии, физические свойства (скорости *P-, S*-волн и плотности) мантии и центральной области, а также толщину переходного слоя и размеры Fe—S ядра. Все перечисленные параметры определяются в процессе решения обратной задачи при геохимических ограничениях на валовый состав $C_{E,M}(Al_2O_3)$ и $C_{E,M}(FeO)$ по (3) в рамках интервала концентраций (4) с учетом ограничений на распределение температуры (2).

Мантия

Содержания FeO для всех успешных моделей Е и M во всех зонах мантии и в силикатной Луне (кора + мантия) характеризуются практически постоянными значениями на уровне 12—13 мас. %. Узкий диапазон FeO согласуется с предыдущими результатами (Kuskov, Kronrod, 2000; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2007; Sakai et al., 2014; Kronrod et al., 2019; Kuskov et al., 2019а,b), что указывает на робастность результатов инверсии геофизических данных в термины химического состава. Напротив, геохимические и космохимические оценки BSM показывают широкий разброс: от 7.6% FeO (Longhi, 2006) до 13—14% FeO (Morgan et al., 1978; Taylor et al., 2006).

Концентрации SiO₂ во всех зонах мантии Луны изменяются незначительно и составляют 52-53 мас. % для моделей Е и М. Большое количество SiO₂ и, следовательно, высокое содержание пироксена являются геохимическим следствием инверсии геофизических данных. Наиболее надежный результат относится к верхней мантии, состоящей в основном из оливин-содержащего пироксенита, в котором преобладающим минералом является низко кальциевый ортопироксен, а не оливин. Этот результат согласуется с инверсией сейсмических данных Apollo (Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006; Kuskov, Kronrod, 2019a,b), петрологическими (Ringwood, Essene 1970; Moriarty et al., 2021) и спектральными наблюдениями по данным миссий Kaguya и Chang'E (Li et al., 2019; Lemelin et al., 2019).

Напротив, в отношении Al_2O_3 мантия стратифицирована, с более высокой концентрацией Al_2O_3 в нижней мантии (= BSM) по сравнению с вышележащими оболочками (Kronrod et al., 2019). Для модели Е $C_E(Al_2O_3)_{low mantle} =$ $= C_E(Al_2O_3)_{bulk} \sim 4.2$ мас. % ($Al_2O_3 \sim 1 \times BSE$), что близко к оценкам (Khan et al., 2007; Kronrod, Kuskov, 2011). Для модели М $C_M(Al_2O_3)_{low mantle} =$ $= C_M(Al_2O_3)_{bulk} \sim 5.6$ мас. % ($Al_2O_3 \sim 1.4 \times BSE$), что близко к оценкам (Lognonné et al., 2003; Kuskov et al., 2019а,b). Содержание граната с приблизительным минеральным составом $Py_{70}Al_{25}Gr_5$ в нижней мантии может достигать 10% для модели Е и 15 мас. % для модели М.

Переходный слой

Толщина и физические свойства частично расплавленного слоя с пониженной вязкостью или жесткостью для геохимических моделей Е и М показаны на рис. 4, 5. Видно, что различия в



Рис. 4. Результаты инверсии для определения толщины LVZ для геохимических моделей E и M с $\sigma_{\tau n} = 3\sigma_{\tau nL} -$ утроенной ошибкой времен пробега сейсмических волн по Lognonné et al. (2003).



Рис. 5. Двухмерные апостериорные вероятности функции плотности, полученные инверсией сейсмических, селенофизических и геохимических (модели Е и М) ограничений в распределения скоростей *P*-, *S*-волн и плотности в переходном слое с утроенной ошибкой времен пробега $\sigma_{\tau n} = 3\sigma_{\tau nL}$. Пунктирные вертикальные линии показывают значения модели Weber et al. (2011).

химическом/минеральном составе, следовательно, и в плотности мантии для моделей Е и М мало влияют на параметры LVZ. Область LVZ толщиной около 200–250 км (рис. 4) расположена на глубинах от ~1200 до ~1400 км. Трудно определить более узкий диапазон значений, поскольку толщина LVZ может иметь отрицательную корреляцию с радиусом внешнего ядра (Matsumoto et al., 2015). Имеющиеся оценки толщины LVZ составляют 150-200 км (Weber et al., 2011; Khan et al., 2014).

Параметры слоя LVZ (толщина, вязкость, плотность, упругие модули) варьировались в широких пределах. В большинстве удачных решений слой LVZ присутствует, хотя полученные распределения физических свойств LVZ (рис. 5) далеки от нормального и находятся в широком диапазоне параметров. Для обеих моделей Е и М вероятные скорости сейсмических волн находятся в диапазоне 7.3–8 км/с для V_p и 3–3.5 км/с для V_s (рис. 5), что находится в разумном согласии с (Weber et al., 2011; Matsumoto et al., 2015). По данным Williams et al. (2014) $V_p = 7.16$ км/с и $V_s = 2.7$ км/с.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

В ряде работ на основе интерпретации данных по лазерной локации Луны, экспериментов Apollo и GRAIL (Williams et al., 2001, 2014; Weber et al., 2011; Harada et al., 2014) предполагается присутствие частично расплавленного слоя, перекрывающего жидкое ядро. Наличие такого слоя согласуется с моментом инерции, приливным числом Лява и добротностью. Matsumoto et al. (2015) обнаружили, что наличие низкоскоростной зоны толщиной более 170 км необходимо для соответствия данным наблюдений. О потенциально возможном существовании области повышенной диссипации в подошве мантии на границе с ядром свидетельствует интерпретация геофизических данных (Khan et al., 2014). Полученные данные (рис. 5) позволяют предположить существование переходного слоя L" в основании мантии Луны, обладающего низкой скоростью поперечных волн. Williams et al. (2014) также связывают эту зону с низкой скоростью поперечных волн, в то время как Harada et al. (2014) предлагают сверхнизкую вязкость в подошве мантии. Raevskiy et al. (2015) на основе совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных выяснили, что согласование модельных и экспериментально определенных чисел Лява возможно, если в подошве мантии допустить уменьшение модуля сдвига, что можно интерпретировать наличием зоны частичного плавления вещества мантии в окрестности ядра.

Напротив, Nimmo et al. (2012) предполагают наличие вязкоупругого диссипативного слоя без плавления в подошве мантии. Маtsuyama et al. (2016) получили ограничения на плотность переходного слоя в диапазоне от 3500 до 5090 кг/м³, но полагают, что данных наблюдения недостаточно, чтобы продемонстрировать наличие или отсутствие переходного слоя. Karato et al. (2013) пришли к выводу, что частичное плавление мантии маловероятно. В работе Garcia et al. (2011) слой L" не обнаружен.

Плотность LVZ имеет решающее значение для понимания устойчивости слоя, то есть обладает ли слой положительной, отрицательной или нейтральной плавучестью по отношению к валовой плотности моделей Е и М. Результаты инверсии показывают, что плотность слоя LVZ (рис. 5) превышает 3400 кг/м³, что удовлетворительно согласуется с геофизическими оценками (Matsumoto et al., 2015; Weber et al., 2011; Khan et al., 2014). Для геохимических моделей Е и М значения плотности мантии на глубинах от 750 км до границы с LVZ варьируют в диапазоне от 3398 кг/м³ для моделей Е до 3409 кг/м³ для моделей М и находятся на нижнем пределе плотности LVZ (рис. 5), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами (van Kan Parker et al., 2012), показывающими, что расплавы лунных черных стекол с содержанием ~16 мас. % TiO₂ и плотностью около 3400 кг/м³, обладают нейтральной плавучестью на границе мантии с ядром. Khan et al. (2014) также пришли к выводу, что в глубоких недрах Луны имеется частично расплавленный слой толщиной 150-200 км, обогащенный FeO и TiO₂ с плотностью 3250-3450 кг/м³, характерной для плотности лунных магм с умеренным и высоким содержанием TiO₂ (<15 мас. % TiO₂). Наличие такого частичного расплавленного материала, обогащенного радиоактивными элементами, предотвращающими охлаждение ядра, позволяет поддерживать внешнюю часть ядра в жидком состоянии, что вытекает из анализа данных LLR (Williams et al., 2001).

Ядро

Результаты инверсии по определению параметров лунного ядра показаны на рис. 6. Для геохимических моделей Е и М приведены радиус и плотность жидкого внешнего ядра (R_{oc} , ρ_{oc}), а также радиус твердого внутреннего ядра (R_{ic}) при фиксированной плотности $\rho_{ic} = 7500 \text{ кг/м}^3$. Можно видеть, что различия в химическом составе и плотности моделей Е и М мало влияют на параметры ядра. Это связано с тем, что физические свойства мантии для моделей Е и М определены из соответствия имеющимся данным по временам пробега *P*-, *S*-волн в мантии лишь до ~1200 км (Lognonné et al., 2003; Weber et al., 2011), поскольку сейсмические источники на больших глубинах отсутствуют.

Для обеих моделей Е и М вероятные радиусы внешнего ядра *R_{oc}* ~ 300-350 км (рис. 6) согласуются с результатами обработки экспериментов Apollo $R_{oc} = 330 \pm 20$ (Weber et al., 2011) и $R_{oc} = 380 \pm$ \pm 40 км (Garcia et al., 2011). Плотность и скорость звука внешнего ядра составляют $\rho = 4500-$ 7500 кг/м³ и $V_P = 4000 - 5000$ м/с, что находится в диапазоне инверсий (Matsumoto et al., 2015). Радиусы твердого внутреннего ядра, существование которого не вытекает непосредственно из сейсмических и селенофизических данных, $-R_{ic} \sim$ ~ 50-250 км (рис. 6). Согласно моделям по данным GRAIL и Apollo (Weber et al., 2011; Williams et al., 2014) для флюидного ядра $R_{oc} = 200-380$ км, а для твердого внутреннего ядра $R_{ic} = 0-280$ км. Полученные данные, указывая на неоднородности в строении ядра, позволяют установить ограничения на размеры внешнего и внутреннего ядер, но не дают возможности для надежного определения их плотности.

Поэтому плотность вещества ядра, зависящая от состава, температуры и давления, остается плохо обусловленным параметром и может быть уточнена из других соображений. Несмотря на то, что экспериментальных данных по физическим свойствам расплавов на основе Fe при P-T условиях ядра Луны довольно мало, полезно сравнить их с сейсмическими оценками. Результаты экспериментов по измерению плотности и скорости звука Fe-расплавов, а также влияния термального состояния на размеры ядра Луны приведены на рис. 7–9.

На рис. 7 показаны гистограммы радиусов жидкого Fe–S ядра с содержанием 3.5-6 мас. % серы в виде частотных распределений, средние значения которых соответствуют решениям, удовлетворяющим заданным условиям на толщину и плотность коры, массу и момент инерции Луны, скорости распространения *P*-, *S*-волн в мантии, а также ограничениям на химический состав мантии, ее минералогию и плотность (Kuskov et al., 2019b). Плотность расплава Fe–S рассчитана методом молекулярной динамики (Kuskov, Belashchenko, 2016). Как можно видеть из рис. 7, размеры ядра довольно слабо зависят от теплового режима и соответствуют интервалу 250–350 км, что находится в отличном согласии с результатами

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ



Рис. 6. Двухмерные апостериорные вероятности функции плотности, полученные инверсией сейсмических ($\sigma_{tn} = 3\sigma_{tnL}$) и селенофизических ограничений и геохимических моделей Е и М для радиусов и плотности внешнего флюидного ядра и радиусов внутреннего твердого ядра. Горизонтальные полосы для моделей Е и М показывают размеры ядра по данным GRAIL (Williams et al., 2014) и Apollo (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011); вертикальные пунктирные линии с закрашенной областью показывают значения модели Weber et al. (2011). Средняя плотность внутреннего Fe-ядра или Fe-ядра с небольшим количеством легкого элемента $\rho = 7500 \text{ кг/м}^3$ принята по Kuskov, Belashchenko (2016).



Рис. 7. Гистограммы радиусов Fe–S ядра со средней плотностью 7.1 г/см³ и содержанием серы 6–10 ат. % (3.5–6 мас. %) для двух моделей термального состояния Луны. Расчеты проведены для двух профилей температур на средних глубинах (км) мантийных резервуаров: холодная модель $T_{150} = 600^{\circ}$ С, $T_{500} = 900^{\circ}$ С, $T_{1000} = 1100^{\circ}$ С, горячая модель $T_{150} = 700^{\circ}$ С, $T_{500} = 1100^{\circ}$ С, $T_{1000} = 1300^{\circ}$ С (по Kuskov et al., 2019b).

инверсии сейсмических и селенофизических данных (рис. 6).

В табл. 1 приведены модели ядра Луны, полученные в результате обработки гравитационных, электромагнитных и сейсмических наблюдений, в сопоставлении с теоретическими оценками, основанными на совместном обращении данных по скоростям сейсмических волн, моменту инерции и массе Луны. Можно видеть, что радиус ядра зависит от его состава (плотности), интерпретации сейсмических и селенофизических данных. На первый взгляд из табл. 1 кажется, что радиусы и плотности ядра в пределах погрешности определений находятся в разумном соответствии друг с другом. Однако это согласие не вполне очевидное, поскольку состав ядра не известен, а значения его плотности при *P-T* параметрах центральной области (5 \pm 0.5 ГПа/1800–2000 К) могут изменяться в широких пределах.

В сейсмологических работах (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011) принята плотность внешнего ядра $\rho = 5.1-5.2$ г/см³, что соответствует плотно-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

983



Рис. 8. Плотность Fe(Ni)–S расплавов (все концентрации в ат. %) в сравнении с модельной плотностью ядра Луны. Открытые и залитые звезды – плотности твердого внутреннего ($\rho = 8 \text{ г/см}^3$) и жидкого внешнего ($\rho = 5.1 \text{ г/см}^3$) ядра по (Weber et al., 2011). Обозначения экспериментов: M18 = Morard et al. (2018), Fe–10 ат. % S (6 мас.% S)/1900 K; N16 = Nishida et al. (2016), Fe–0% S (чистое железо), Fe–20 ат. % S (13 мас. % S)/1923 K; Ter19 = Terasaki et al. (2019), Fe₇₃Ni₁₀S₁₇ (10 мас.% S)/1900–2000 K; J14 = Jing et al. (2014), Fe–16 ат. % S (10 мас.% S)/1923 K; B03 = Balog et al. (2003), Fe–16 ат. % S (10 мас.% S)/1773–2123 K; D14 = Dorogokupets et al. (2014), bcc-Fe/1811 K; C14 = Chen et al. (2014), Fe and IA (S014), Fe and IA (Kuskov, Belashchenko, 2016) при 2000 K и концентрациях серы 0% (пунктирная линия), 10% (6 мас.% S, штриховая линия) и 16% (10 мас.% S, сплошная линия).

сти FeS расплава при 4.5 ГПа/1650 К (Chen et al., 2014), но значительно ниже плотности bcc-Fe, fcc-Fe и жидких сплавов Fe–S–C–Si при высоких давлениях (Tsujino et al., 2013; Dorogokupets et al., 2014; Antonangeli et al., 2015; Nishida et al., 2016). Плотность внешнего ядра около 5 г/см³ (Chen et al., 2014) достигается лишь при содержании серы 50 ат. %, что намного превышает распространенность серы в веществе метеоритов (Jarosewich, 1990). Из этого обсуждения следует, что плотность внешнего ядра Луны по сейсмическим моделям не соответствует экспериментальным измерениям плотности жидких Fe сплавов при высоких давлениях

Из рис. 8, на котором представлены экспериментальные данные по плотности расплавов Fe–S, видно, что при 5 ГПа значения изменяются от $\rho \sim 5$ г/см³, что соответствует плотности жидкого сульфида железа (Chen et al., 2014; Nishida et al., 2016) до 6 г/см³ для Fe–29 ат. % S (Morard et al., 2018) и до 6.2–6.9 г/см³ для Fe–16–10 ат. % S (Kuskov, Belashchenko, 2016; Morard et al., 2018; Terasaki et al., 2019). Для чистого жидкого железа и Fe–10% Ni $\rho \sim 7.2-7.4$ г/см³ (Jing et al., 2015; Antonangeli et al., 2015; Nishida et al., 2016; Kuskov, Belashchenko, 2016; Kuwabara et al., 2016). При 5 ГПа плотности двойных Fe–S (до ~13 мас. % S), Fe–C (3.5 мас. % C), Fe–Si (10 мас. % Si) и тройных жидких сплавов Fe–C–Si (3.6 мас. % C и 7.2 мас. % Si) (Shimoyama et al., 2013; Nishida et al., 2016; Knibbe et al., 2021), Fe₉₀Ni₁₀–3–5 мас. % C (Zhu et al., 2021) попадают в интервал $\rho ~ 6.2–7.2$ г/см³, что лучше всего соответствует модели Е для плотности внешнего ядра (рис. 6), но на 20% выше плотности внешнего ядра по сейсмическим моделям (Garcia et al., 2011; Weber et al., 2011).

Состав сплава/расплава на основе железа важен не только, как геохимическая характеристика ядра, но и становится критическим параметром при определении его радиуса, поскольку определение размеров ядра зависит от плотности материала, слагающего ядро (табл. 1). Из лабораторных измерений и численных экспериментов методом молекулярной динамики следует, что средняя плотность внешнего жидкого ядра не может быть значительно выше ~7.2 г/см³ и существенно ниже ~6.2 г/см³ (рис. 8), что соответствует жидкому Fe–Ni сплаву, легированному легкими элементами до ~10 мас. %, но с неопределенностью относительно точного состава. Гипотетически,



Рис. 9. Сравнение скорости звука (V_p) жидкостей Fe(Ni)–S–C–Si (все концентрации в ат. %) с сейсмическими данными Apollo $V_p = 4100$ м/с для внешнего (залитая звезда) и $V_p = 4300$ м/с для внутреннего (не залитая звезда) ядра Луны по модели Weber et al. (2011). Значения V_p ультразвуковых экспериментов при 1700–2000 K: J14 = Jing et al. (2014), Fe₈₄S₁₆ (10 мас. % S); N20 = Nishida et al. (2020), Fe₈₀S₂₀ (13 мас. % S); T19 = Terasaki et al. (2019), Fe₇₃Ni₁₀S₁₇ (10.5 мас. % S); T19 = Terasaki et al. (2019), Fe₆₁Ni₁₀Si₂₉ (17 мас. % Si); K16 = Kuwabara et al. (2016), Fe_{75.4}Ni_{8.3}C_{16.3} (Ni = 10 мас. %, C = 4 мас. %) и Fe_{90.4}Ni_{9.6} (Ni ~ 10 мас. %); J15 = Jing et al. (2015), Fe₈₂Si₁₈ (10 мас. % Si). V_p для жидкого Fe (точечная линия) по (Jing et al., 2014; Nishida et al., 2016, 2020). K&B16 = Kuskov, Belashchenko (2016), расчет методом молекулярной динамики для расплава Fe–S при 2000 K и концентрациях серы 6 ат. % (3.5 мас. %) и 16 ат. % (10 мас. %).

альтернативой металлическому Fe–Ni–S ядру может быть плотное подплавленное силикатное ядро, обогащенное FeO и TiO₂ и имеющее высокую электропроводность.

Более тонкий вопрос - какой легкий элемент(ы) и в каком количестве присутствует в лунном ядре. Сера является сидерофильным элементом и является ведущим кандидатом в качестве легкой примеси в ядре. Было высказано предположение, что обедненность лунной мантии сидерофильными элементами можно объяснить вхождением серы в ядро, причем рассматривались варианты богатой и бедной серой природе ядра (Rai and van Westrenen, 2014; Steenstra et al., 2016; Jing et al., 2014; Antonangeli et al., 2015; Nishida et al., 2016; Morard et al., 2018). Кроме того, сульфиды железа встречаются повсеместно в железных метеоритах. Другие модели не исключают вхождение углерода и кремния в состав ядра (Righter et al., 2017; Kuwabara et al., 2016; Steenstra et al., 2016; Terasaki et al., 2019; Deng et al., 2019; Knibbe et al., 2021).

Помимо плотности, важным ограничением на состав и структуру ядра являются экспериментальные измерения скоростей продольных волн

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

жидких сплавов Fe, позволяющие провести сопоставление со скоростью звука в центральной части Луны по данным Apollo. Состав ядра остается неизвестным, поэтому необходимо рассмотреть ряд элементов-кандидатов (рис. 9).

Все легкие элементы в той или иной степени понижают плотность расплавов железа. В отношении скорости звука (V_p) дело обстоит сложнее. В последнее время V_P жидких Fe–Ni, Fe–S, Fe–C и Fe-Si были измерены в статических экспериментах при высоких давлениях ультразвуковым методом ниже 10 ГПа и с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей выше 10 ГПа. Эти результаты показывают, что S, C и Ni снижают V_P жидкого Fe при давлениях ниже 10 ГПа, а S и C увеличивают V_p жидкого Fe выше 10 ГПа (Jing et al., 2014; Kuwabara et al., 2016; Nishida et al., 2016; Shimoyama et al., 2016; Nakajima et al., 2015). Вероятное объяснение этой тенденции, возможно, связано с изменением структуры и электронных свойств жидкого Fe-S. В целом, экспериментальные данные показывают, что наличие как С, так и Si увеличивает V_P жидкого Fe по крайней мере в интервале до 20 ГПа (Jing et al., 2015; Tera-

Состав внешнего ядра Луны	Радиус внешнего ядра, км	Плотность внешнего ядра, кг/м ³	Метод	Литературный источник
Не известен Не известен	340±90 290-400	Не известна Не известна	Электромагнитные дан- ные Lunar Prospector, Kaguya	Hood et al. (1999) Shimizu et al. (2013)
Fe Fe-FeS-эвтектика	≤352 ≤374	Плотность Fe Плотность Fe-FeS	Лазерная локация Луны, LLR	Williams et al. (2001)
Fe− ≤6 мас. % S	330 ± 20	5100	Интерпретация данных	Weber et al. (2011)
Не известен	380±40	5171	Apollo	Garcia et al. (2011)
Не известен	200-380	Не известна	Миссия GRAIL	Williams et al. (2014)
Не известен	200-410	4700-7500	Инверсия данных GRAIL, LLR, LOLA*	Matsuyama et al. (2016)
Не известен	220–395 330–380	5500-4500 4500-5000	Инверсия гравитацион- ных, сейсмических и электромагнитных дан-	Matsumoto et al. (2015) Khan et al. (2014) Garcia et al. (2019)
Fe—10 мас. % S Fe	340 ± 30 290-340	5700 8000	ных (M , I/MR^2 , k_2 , T_P , T_S , Q , $\rho_a(\omega)$)	Kronrod, Kuskov (2011) Kuskov, Kronrod, (2000)
Fe(Ni)—S (до~10 мас. % S)	300-350	6200-7000	Инверсия сейсмических, селенофизических и геохи- мических моделей Е и М ((FeO) _{bulk}), (Al ₂ O ₃) _{bulk} , M , I/MR^2 , T_P , T_S , k_2 , Q) с уче- том данных по плотности жидких Fe(Ni)-S сплавов	Настоящая работа

Таблица 1. Модели ядра Луны

* GRAIL – the Gravity Recovery and Interior Laboratory, LLR – Lunar Laser Ranging, LOLA – Lunar Orbiter Laser Altimeter

saki et al., 2019; Knibbe et al., 2021) в отличие от эффекта S (Nishida et al., 2020).

Рис. 9 показывает, что значения V_P жидких сплавов Fe(Ni)-S-C-Si зависят от легирующего элемента и его концентрации. При 5 ГПа измеренные значения колеблются в диапазоне V_P ~ ~ 3700 м/с для Fe-10 мас. % S (Jing et al., 2014), до *V_P*~ 3900–4100 м/с для Fe–3–13 мас. % S (Kuskov, Belashchenko, 2016; Nishida et al., 2016, 2020; Terasaki et al., 2019), до V_P ~ 4200 м/с для Fe-Ni и ~4400 м/с для Fe (Kuwabara et al., 2016; Nishida et al., 2016, 2020), до V_P ~ 4500 м/с для Fe(Ni)-3-5 мас. % С (Nakajima et al., 2015; Kuwabara et al., 2016; Zhu et al., 2021) и до V_P ~ 4700 м/с для Fe-Si и Fe(Ni)-10-17 мас. % Si жидких сплавов (Jing et al., 2015; Terasaki et al., 2019). Присутствие небольших количеств углерода в Fe-Si pacплаве не оказывают заметного влияния на указанную тенденцию, кроме того, растворимость С в жидком металле снижается с увеличением концентрации Si (Knibbe et al., 2021) и, вероятно, Ni. Растворимость S, C и Si в жидком Fe сильно зависит от окислительно-восстановительных условий в недрах планетарного тела. Поскольку фугитивность кислорода в мантии Луны оценивается на уровне $\Delta IW \sim -2$ (Wieczorek et al., 2006; Rai, van Westrenen 2014), то вхождение кремния в состав Fe-ядра во время его формирования считается менее вероятным (Steenstra et al., 2016), нежели в ядро Меркурия, для которого fO_2 находится в интервале от 3.2 до 7.3 логарифмических единиц ниже буфера Fe–FeO (Knibbe et al., 2021).

Сравним теперь сейсмические оценки скорости звука в жидком ядре с ультразвуковыми измерениями жидких сплавов (рис. 9). В работе (Garcia et al., 2011) скорости волн в жидком ядре не определены. В работе (Weber et al., 2011) скорость звука для жидкого внешнего ядра принята равной $V_P = 4100 \pm 200$ м/с (±5%) на основании экспериментальных измерений физических свойств расплавов железа. Тогда при 5 ГПа скорость звука жидкостей Fe-10% Ni и Fe всего на 5-7% выше, чем для внешнего ядра (рис. 9). Скорость звука (V_P ~ 4500-4700 м/с) для жидких Fe(Ni)-3-5 мас. % С и Fe(Ni)-10-17 мас.% Si выше, чем V_P для жидких Fe и Fe-Ni (Kuwabara et al., 2016; Terasaki et al., 2019; Knibbe et al., 2021; Jing et al., 2015; Zhu et al., 2021).

Таким образом, скорость звука расплавов Fe– Ni–C и Fe–Ni–Si характеризуется значениями, превышающими 4500 м/с (рис. 9), что на 10% выше, чем V_p для внешнего ядра по Weber et al. (2011). Если сейсмическая модель достаточно точна, то жидкие сплавы Fe(Ni) с добавкой C (и тем более Si) в качестве легкого элемента маловероятны и могут быть исключены из рассмотрения с определенной степенью достоверности как на основе ультразвуковых измерений Fe(Ni)–C и Fe(Ni)–Si жидкостей, так и по причинам слишком окислительных условий при формировании лунного ядра в отношении Fe(Ni)–Si.

Только $V_P \sim 3900-4100$ м/с (Kuskov, Belashchenko, 2016; Nishida et al., 2016, 2020; Terasaki et al., 2019) жидких сплавов Fe(Ni)–S (до ~16 ат. % S/~10 мас. % S) попадает в этот диапазон неопределенности, что согласуется с 6–8 мас. % S в лунном ядре по данным распределения сидерофильных элементов между силикатным расплавом и жидким металлическим сплавом (Rai, van Westrenen 2014; Steenstra et al., 2016). Однако скорость звука жидкости Fe–10% Ni в пределах погрешностей согласуется с сейсмической оценкой модели Weber et al. (2011).

Если сера (с некоторой неопределенностью относительно ее количества) является единственным легким элементом в жидком внешнем ядре, то его плотность и скорость звука находятся в диапазоне 6200-7000 кг/м³ (рис. 6, 8) и 3900-4100 м/с (рис. 9). При 5 ГПа плотность твердого bcc-Fe при 1811 К $\rho = 7620 \, \text{кг/м}^3$ (Dorogokupets et al., 2014). Если твердое внутреннее ядро состоит из bcc-Fe, fcc-Fe, Fe(Ni) сплава или Fe(Ni) сплава с небольшой примесью легких элементов (S или C), то его плотность должна находиться в интервале 7500-7700 кг/м³ (Antonangeli et al., 2015; Dorogokupets et al., 2014; Kuskov, Belashchenko, 2016) немного более низкой, нежели принято в сейсмической модели Weber et al. (2011), рис. 8. Изменение плотности на 500-1000 кг/м³ можно объяснить различием в составе внутреннего и внешнего ядра, что вероятно должно приводить к сильному отражению от границы внутреннего ядра с радиусом 240 ± 10 км, согласно Weber et al. (2011).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе совместной инверсии прямо не связанных между собой сейсмических, селенофизических и геохимических (M, I/MR^2 , T_P , T_S , k_2 , Q, (FeO)_{bulk}, (Al₂O₃)_{bulk}) параметров проведено моделирование химического состава мантии и внутреннего строения центральной области Луны с радиусом около 500–550 км. Результаты работы позволяют связать набор геофизических, геохимических и физико-химических параметров на фундаментальном уровне, установить более на-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

дежные ограничения на внутреннее строение центральной зоны, а также на химический состав, физические свойства и размеры лунного ядра.

Результаты показывают, что толщина частично расплавленного слоя, радиусы внешнего и внутреннего ядра довольно слабо зависят от валового состава моделей силикатной порции Луны. Концентрации FeO для моделей Е и М унифицированы и характеризуются практически постоянными значениями на уровне 12–13 мас. % во всех зонах мантии. Силикатная порция Луны (кора + + мантия) обогащена FeO (12-13 мас. %, FeO ~ ~ 1.5 × BSE) и обеднена MgO (Mg# 79-81) по отношению к BSE (FeO ~ 8% и Mg# 89). Этот, по-видимому, неопровержимый факт отвергает возможность формирования Луны из вещества примитивной мантии Земли без привлечения дополнительных ad hoc гипотез (Hosono et al., 2019) и не находит адекватного объяснения в канонических и неканонических моделях происхождения Луны в рамках гипотезы гигантского удара (the Giant Impact) - мегаимпакта (Discussion Meeting Issue, 2014; Canup, 2014).

Концентрации SiO₂ во всех зонах мантии Луны изменяются незначительно и составляют 52— 53 мас. %, причем преобладающим минералом верхней мантии является низко кальциевый ортопироксен, а не оливин. Напротив, мантия стратифицирована в отношении оксида алюминия с более высокой концентрацией Al_2O_3 в нижней мантии по сравнению с вышележащими оболочками. Увеличение содержания Al в нижней мантии приводит к увеличению доли граната по отношению к шпинели и ортопироксену.

Поскольку различие в содержании FeO между Землей и Луной столь существенно, то возникает вопрос о механизме обогащения Луны закисным железом. Согласно канонической модели мегаимпакта (Canup, 2004), Луна образовалась в результате столкновения Земли с небесным телом, получившем название Тейя (Theia), с размером порядка Марса, причем большая часть лунного материала получена из ударника. В этом случае Луна в изотопном отношении должна отражать вещество Theia. Эта гипотеза сталкивается с определенными трудностями, прежде всего геохимического характера (Галимов, 2011, 2019), поскольку ударное тело, образовавшееся в своем изотопном резервуаре Солнечной системы, имело изотопный состав, отличный от земного, а в этом случае состав лунных и земных образцов должен быть также различным. Однако измерения показывают высокую степень изотопного сходства между лунными и земными породами, то есть изотопные составы Земли и гипотетической протопланеты Theia по целому ряду элементов (кислород, кремний, хром, титан, вольфрам) очень близки (Armytage et al., 2012; Dauphas et al.,

2014), что противоречит предсказаниям канонической модели происхождения Луны в результате мегаимпакта, согласно которой основная масса Луны была сформирована именно из Theia, и приводит к гипотезе о том, что Луна состоит из материала, в основном полученного из мантии прото-Земли (Ringwood, 1977), или из материала ударного тела, идентичного Земле по изотопному составу (Dauphas et al., 2014).

С другой стороны, как показано в настоящем исследовании, обогащение Луны закисным железом исключает возможность формирования Луны из вещества примитивной мантии Земли, что подтверждается предыдущими данными (Kuskov, Kronrod, 2000; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2007; Kronrod, Kuskov, 2011; Sakai et al., 2014; Kuskov et al., 2019a,b) и, следовательно, предполагает, что 12-13 мас. % FeO в лунном веществе унаследовано преимущественно от массивной протопланеты — Theia с более высоким содержанием FeO и подразумевает, что ударное тело и прото-Земля в основном формировались из общего изотопного резервуара во внутренней Солнечной системе (Nielsen et al., 2021). В любом случае, обогащение Луны FeO имеет фундаментальное значение и должно приводить к дополнительным ограничениям при анализе космогонических концепций происхождения Луны и моделировании динамических процессов формирования системы Земля-Луна.

Переходный слой, окружающий ядро, расположенный на глубинах ~1200–1400 км, имеет толщину около 200–250 км с плотностью ≥3400 кг/м³, характерной для плотности лунных черных стекол с высоким содержанием FeO и TiO₂ (van Kan Parker et al., 2012; Khan et al., 2014). Радиусы предположительно твердого внутреннего ядра $R_{ic} \sim 50-250$ км, а наиболее вероятные радиусы жидкого внешнего ядра, слабо зависящие от термального состояния Луны, составляют 300–350 км (~1% от массы Луны), что соответствует геофизическим ограничениям (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011; Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015).

Сопоставление физических характеристик ядра с экспериментальными измерениями плотности показывает, что при 5 ГПа плотности жидких сплавов железа с содержанием до ~10 мас. % легкого элемента (S, C, Si) составляют 6200–7000 кг/м³, что находится в интервале инвертированных значений плотности внешнего ядра (рис. 6), но на 20–40% выше плотности внешнего ядра (рис. 8) по сейсмическим моделям (Garcia et al., 2011; Weber et al., 2011).

Другое важное ограничение на состав и физические свойства ядра Луны — скорость звука. При давлениях ядра измеренные ультразвуковыми методами значения варьируют от $V_P \sim 3900-4100$ м/с для Fe(Ni)–S, до $V_P \sim 4200-4400$ м/с для Fe–Ni и до V_P ~ 4500-4700 м/с для жидких сплавов Fe(Ni)-С и Fe(Ni)-Si (рис. 9). Если предположить, что сейсмическая модель (Weber et al., 2011) достаточно точна и ошибка в $V_P = 4100 \pm 200$ м/с составляет 5%, то при 5 ГПа только скорость звука жидких сплавов Fe(Ni)-S (до ~10 мас. % S) и, возможно, Fe-10% Ni попадает в этот диапазон неопределенности (Kuwabara et al., 2016; Kuskov, Belashchenko, 2016; Terasaki et al., 2019; Nishida et al., 2016, 2020), что согласуется с 6-8 мас. % S в лунном ядре по данным металл-силикатного распределения сидерофильных элементов (Rai and van Westrenen, 2014; Steenstra et al., 2016). Инвертированные в настоящем исследовании значения $V_P =$ = 4000-5000 м/с для внешнего ядра с определенной степенью достоверности попадают в пространство измерений скорости звука жидких сплавов Fe(Ni)-S.

Значения V_P жидких Fe-Ni-C и Fe-N-Si сплавов превышают сейсмические оценки скорости звука в жидком внешнем ядре Луны. Поскольку растворимость S, C и Si в жидком Fe зависит от фугитивности кислорода, которая оценивается на уровне $\Delta IW \sim -2$ в недрах Луны, то жидкие сплавы Fe(Ni) с добавкой С (и тем более Si) в качестве легкого элемента в составе внешнего ядра маловероятны и могут быть исключены из рассмотрения как на основе ультразвуковых измерений Fe(Ni)-С и Fe(Ni)-Si жидкостей, так и по причинам слишком окислительных условий при формировании ядра в отношении Fe(Ni)-Si. По этой же причине можно исключить Fe-Si сплав в качестве основы для твердого внутреннего ядра. Это согласуется со значением изотопной сигнатуры Si (δ^{30} Si) Луны (Armytage et al., 2012), идентичной таковой для Земли, что позволяет исключить вхождение Si в лунное ядро. Согласно (Xia et al., 2019), изотопное содержание Cu в BSM исключает углерод в качестве значимого легкого элемента в ядре. Присутствие кислорода в ядре Луны маловероятно из-за слишком восстановительных условий при его формировании.

Внутреннее Fe-Ni-ядро (возможно, с незначительным содержанием серы) является предположительно твердым с плотностью 7500-7700 кг/м³. Различие в плотности между внутренним и внешним ядрами ∆р ~ 500-1000 кг/м³ можно объяснить различием в их составе. В работе (Weber et al., 2011), помимо V_P (рис. 9), сообщается V_S = = 2300 м/с для внутреннего ядра. Экспериментальные определения V_P и V_S для твердых сплавов на основе железа при Р-Т параметрах лунного ядра отсутствуют. Такие данные существуют при подходящих давлениях, но недостаточно высоких температурах до 800-1200 К (Deng et al., 2019 и ссылки в этой работе). В работе (Deng et al., 2019) были измерены V_P и V_S для сплава Fe₅Si (9 мас. % Si) в ОЦК структуре при 2.6 ГПа/800–1150 К и 3–

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

7 ГПа/300 К, которые трудно сравнивать с сейсмическими данными из-за несоответствия *P-T* параметров эксперимента и ядра Луны. Можно лишь отметить, что твердое внутреннее ядро на основе такого сплава маловероятно из-за недостаточно восстановительных условий в недрах Луны (относительно высоких значений fO_2 , $\Delta IW \sim -2$) по сравнению с таковыми в недрах Меркурия.

В заключение отметим, что размеры лунного ядра заметно зависят от плотности Fe-сплава (концентрации серы и/или других легких примесей), но слабо зависят от петрологических моделей мантии и термального режима Луны (Kuskov et al., 2019a,b; Kronrod et al., 2020). Полностью закристаллизованное ядро не удовлетворяет анализу данных LLR и GRAIL (Williams et al., 2001, 2014). Наличие сравнительно небольшого плотного, электропроводящего и частично расплавленного Fe(Ni)–S ядра Луны с радиусом 300–350 км, умещающегося в "прокрустово ложе" данных электромагнитного зондирования Lunar Prospector (Hood et al., 1999; Shimizu et al., 2013) и геофизических ограничений (Garcia et al., 2011; Weber et al., 2011; Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015), согласуется с наличием частично расплавленного слоя с высокой диссипацией (Williams, Boggs, 2015; Weber et al., 2011; Khan et al., 2014), геохимическими наблюдениями по обеднению пород Луны сидерофильными элементами и металл/силикатному распределению Ni, Co, W, Mo, P и др. (Rai, van Westrenen, 2014; Steenstra et al., 2016), экспериментальными измерениями плотности и скорости звука расплавов Fe(Ni)-S (Nishida et al., 2016, 2020; Terasaki et al., 2019; Kuskov, Belashchenko, 2016) и совместимы с моделированием механизма генерации лунного динамо ~3-4 млрд лет назад, обусловленного процессами взаимодействия между твердой силикатной мантией и жидким ядром или кристаллизацией внутреннего ядpa (Williams et al., 2001; Breuer et al., 2015).

Статья посвящается светлой памяти академика Эрика Михайловича Галимова, который был инициатором исследований в области геохимии и эволюции системы Земля—Луна.

Работа выполнена в рамках госзадания Института геохимии и аналитический химии им. В.И. Вернадского РАН № 0137-2019-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев В.Н., Печерникова Г.В. (2019) О вероятности захвата планетезималей в протолунный рой в процессе формирования системы Земля—Луна / Динамические процессы в геосферах. *Сборник научных трудов* ИДГ РАН 11, 80-91.

Галимов Э.М. (1995) Проблема происхождения Луны. Основные направления геохимии. К 100-летию со дня

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

рождения А.П.Виноградова / Ред. Галимов Э.М. М.: Наука, 8-43.

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

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

Галимов Э.М. (2019) Особые черты геохимии Луны и Земли, определяемые механизмом образования системы Земля—Луна (Доклад на 81-й Международной метеоритной конференции, Москва, июль 2018). *Геохимия* **64** (8), 762-776.

Galimov E.M. (2019) Features of the geochemistry of the Moon and the Earth, determined by the mechanism of formation of the Earth – Moon system (report at the 81st international meteorite conference, Moscow, july 2018). *Geochem. Int.* **57** (8), 762-776.

Кусков О.Л. Химический состав ядра Земли (1981) Геохимия (9), 1267-1292.

Лебедев Е.Б., Аверин В.В., Луканин О.А., Рощина И.А., Кононкова Н.Н., Зевакин Е.Е. (2016) Влияние окислительно-восстановительных условий на сегрегацию железной металлической фазы при экспериментальном моделировании формирования ядра Луны с использованием высокотемпературной центрифуги. *Геохимия* (7), 623-632.

Lebedev E.B., Averin V.V., Lukanin O.A., Roshchina I.A., Kononkova N.N., Zevakin E.A. (2016) Effect of redox conditions on iron metal phase segregation during experimental high-temperature centrifuge modeling of the origin of the Moon's core. *Geochem. Int.* **54** (7), 609-617.

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

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. (2016) Состав и строение ядра Земли. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 304 с.

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

Antonangeli D., Morard G., Schmerr N.C., Komabayashi T., Krisch M., Fiquet G., Fei Y. (2015) Toward a mineral physics reference model for the Moon's core. *PNAS* 112, 3916-3919.

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

Balog P.S., Secco R.A., Rubie D.C., Frost D.J. (2003) Equation of state of liquid Fe–10 wt % S: Implications for the metallic cores of planetary bodies. *J. Geophys. Res.* 108. Belashchenko D.K. (2014) Estimation of the thermodynamic characteristics of the Earth's core using the Embedded Atom Model. *Geochem. Int.* **52** (6), 456-466.

Breuer D., Rueckriemen T., Spohn T. (2015) Iron snow, crystal floats, and inner-core growth: modes of core solidification and implications for dynamos in terrestrial planets and moons. *Progress Earth Planet. Sci.* **2** (1), 39.

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

Chen J., Yu T., Huang S., Girard J., Liu X. (2014) Compressibility of liquid FeS measured using X-ray radiograph imaging. *Phys. Earth Planet. Inter.* **228**, 294-299.

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

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

Deng L., Kono Y., Shen G. (2019) Sound wave velocities of Fe_5Si at high-pressure and high-temperature conditions: Implications to lunar and planetary cores. *Amer. Mineral.* **104**, 291-299.

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

Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Litasov K.D. (2014) Thermodynamic properties of bcc-Fe to melting temperature and pressure to 15 GPa. *Geodyn. Tectonophys.* **5**, 1033-1044.

Gagnepain-Beyneix, J., Lognonné, P., Chenet, H., Lombardi, D., Spohn, T. (2006) A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy. *Phys. Earth Planet. Inter.* **159**, 140-166.

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

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

Garcia R.F., Khan A., Drilleau M., Margerin L., Kawamura T., Sun D., Wieczorek M.A., Rivoldini A., Nunn C., Weber R.C., Marusiak A.G., Lognonné P., Nakamura Y., Zhu P. (2019) Lunar Seismology: An Update on Interior Structure Models4. *Space Sci. Rev.* **215**(50).

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

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

Hood L.L., Mitchell D.L., Lin R.P., Acuña M.H., Binder A.B. (1999) Initial measurements of the lunar induced magnetic dipole moment using lunar prospector magnetometer data. *Geophys. Res. Lett.* 26, 2327-2330.

Hosono N., Karato S., Makino J., Saitoh T.R. (2019) Terrestrial magma ocean origin of the Moon. *Nature Geoscience.*

https://doi.org/10.1038/s41561-019-0354-2

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

Jing Z., Han J., Yu T., Wang Y. (2015) Sound velocity and equation of state of iron-silicon and iron-carbon liquids under planetary core conditions. *46th Lunar Planet. Sci. Conf.*, LPI Contrib. No. 2921.

Jing Z., Wang Y., Kono Y., Yu T., Sakamaki T., Park C., Rivers, M.L., Sutton, S.R., Shen, G. (2014) Sound velocity of Fe–S liquids at high pressure: Implications for the Moon's molten outer core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **396**, 78-87.

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

Kamata S., Matsuyama I., Nimmo F. (2015) Tidal resonance in icy satellites with subsurface oceans. *J. Geophys. Res. Planets* **120**, 1528-1542.

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

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

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

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

Knibbe J.S., Rivoldini A., Luginbuhl S.M., Namur O., Charlier B., Mezouar M., Sifre D., Berndt J., Kono Y., Neuville D.R., van Westrenen W., Van Hoolst T. (2021) Mercury's interior structure constrained by density and Pwave velocity measurements of liquid Fe–Si–C alloys. *J. Geophys. Res.: Planets* **126**, e2020JE006651.

Kronrod E., Kuskov O. Matsumoto K., Kronrod V. (2020) Estimation of the probable size of the lunar core based on geophysical and geochemical data. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1705 012024.

Kronrod E., Matsumoto K., Kuskov O., Kronrod V., Yamada R., Kamata S. (2019) The effect of temperature distribution in the lunar mantle on joint inversion of geochemical (bulk chemical composition), seismic and selenodetic (GRAIL and LLR) data. J. Phys.: Conf. Ser. 1301 012001.

Kronrod E., Matsumoto K., Kuskov O., Kronrod V., Yamada R., Kamata S. (2018) Joint inversion of geophysical (seismic and selenodetic) and geochemical data for internal structure and composition of the Moon. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 468 012015.

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

Kuskov O.L., Belashchenko D.K. (2016) Thermodynamic properties of Fe-S alloys from molecular dynamics modeling: Implications for the lunar fluid core. *Phys. Earth Planet. Inter.* **258**, 43-50.

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

Kuskov O.L., Galimzyanov R.F., Truskinovsky L.M., Pil'chenko V.A (1983) Reliability of thermodynamic calculations of chemical and phase-equilibria at high-pressures and temperatures. *Geokhimiya* 6, 849-871.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2000) Resemblance and difference between the constitution of the Moon and Io. *Planet. Space Sci.* **48**, 717-726.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2009) Geochemical constraints on the model of the composition and thermal con-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

ditions of the Moon according to seismic data. *Izv. Phys. Solid Earth* **45**, 753-768.

Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. (2019a) Thermo-chemical constraints on the lunar bulk composition and the structure of a three-layer mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **286**, 1-12.

Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. (2019b) Effect of thermal state on the mantle composition and core sizes of the Moon. *Geochem. Int.* **57**, 605-620.

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

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

Kuwabara S., Terasaki H., Nishida K., Shimoyama Y., Takubo Y., Higo Y., Shibazaki Y., Urakawa S., Uesugi K., Takeuchi A., Kondo T. (2016) Sound velocity and elastic properties of Fe–Ni and Fe–Ni–C liquids at high pressure. *Phys. Chem. Min.* **43**, 229–236.

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

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

Lock S.J., Stewart S.T., Petaev M.I., Jacobsen S.B. (2019) A terrestrial synestia: a new environment for formation of the Moon. *50th Lunar Planet. Sci. Conf.*, LPI Contrib. No. 2132.

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

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

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

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

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

Moriarty D.P., Watkins R.N., Valencia S.N., Kendall J.D., Evans A.J., Dygert N., Petro N.E. (2021). Evidence for a stratified upper mantle preserved within the south pole– Aitken Basin. J. Geophys. Res.: Planets 121, e2020JE006589.

Morard G., Bouchet J., Rivoldini A., Antonangeli D., Roberge M., Boulard E., Denoeud A., Mezouar M. (2018) Liquid properties in the Fe-FeS system under moderate pressure: Tool box to model small planetary cores. *Amer. Mineral.* **103**, 1770-1779. Morgan J.W., Hertogen J., Anders E. (1978) The Moon: composition determined by nebula processes. *Moon and Planets* **18**, 465-478.

Nakajima Y., Imada S., Hirose K., Komabayashi T., Ozawa H., Tateno S., Tsutsui S., Kuwayama Y., Baron A.Q.R. (2015) Carbon-depleted outer core revealed by sound velocity measurements of liquid iron–carbon alloy. *Nature Comm.* **6**, 8942.

Nakamura Y. (2005) Farside deep moonquakes and deep interior of the Moon. J. Geophys. Res. 110.

https://doi.org/10.1029/2004JE002332

Nielsen S.G., Bekaert D.V., Auro M. (2021) Isotopic evidence for the formation of the Moon in a canonical giant impact. *Nat. Comm.* 12:1817.

https://doi.org/10.1038/s41467-021-22155-7

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

Nishida K., Shibazaki Y., Terasaki H., Higo Y., Suzuki A., Funamori N., Hirose K. (2020) Effect of sulfur on sound velocity of liquid iron under Martian core conditions. *Nat. Comm.* **11**, 1954.

https://doi.org/10.1038/s41467-020-15755-2

Nishida K., Suzuki A., Terasaki H., Shibazaki Y., Higo Y., Kuwabara S., Shimoyama Y., Sakurai M., Ushioda M., Takahashi E., Kikegawa T., Wakabayashi D., Funamori N. (2016) Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe–S system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **257**, 230-239.

Pommier A. (2018) Influence of sulfur on the electrical resistivity of a crystallizing core in small terrestrial bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **496**, 37-46.

Raevskiy S.N., Gudkova T.V., Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2015) On reconciling the models of the interior structure of the Moon with gravity data. *Izv., Phys. Solid Earth* **51**(1), 134-142.

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

Righter K., Go B.M., Pando K.A., Danielson L., Ross D.K., Rahman Z., Keller L.P. (2017) Phase equilibria of a low S and C lunar core: Implications for an early lunar dynamo and physical state of the current core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **463**, 323-332.

Ringwood A.E. (1977) Basaltic magmatism and the bulk composition of the Moon. I. Major and heat-producing elements. *The Moon* **16**, 389-423.

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

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

Shearer C.K., Hess P.C., Wieczorek M.A., Pritchard M.E., Parmentier E.M., Borg L.E., Longhi J., Elkins-Tanton L.T., Neal C.R., Antonenko I., Canup R.M., Halliday A.N., Grove T.L., Hager B.H., Lee D.C., Wiechert U. (2006) Thermal and magmatic evolution of the Moon // New views of the Moon: *Rev. Mineral. Geochem.* **60**(1), 365-518.

Shimizu H., Matsushima M., Takahashi F., Shibuya H., Tsunakawa H. (2013) Constraint on the lunar core size from

electromagnetic sounding based on magnetic field observations by an orbiting satellite *Icarus* **222**, 32-43.

Shimoyama Y., Terasaki H., Ohtani E., Urakawa S., Takubo Y., Nishida K., Suzuki A., Katayama Y. (2013) Density of Fe–3.5 wt % C liquid at high pressure and temperature and the effect of carbon on the density of the molten iron. *Phys. Earth Planet. Inter.* **224**, 77-82.

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

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

Steenstra E.S., Rai N., Knibbe J.S., Lin Y.H., van Westrenen W. (2016) New geochemical models of core formation in the Moon from metal–silicate partitioning of 15 siderophile elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **441**, 1-9.

Taylor S.R. (1982) *Planetary Science: A Lunar Perspective, Lunar Planet.* Inst., Houston, 481 pp.

Taylor S.R., Taylor G.J., Taylor L.A. (2006) The Moon: A Taylor perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 594-598.

Terasaki H., Rivoldini A., Shimoyama Y., Nishida K., Urakawa S., Maki M., Kurokawa F., Takubo Y., Shibazaki Y., Sakamaki T., Machida A., Higo Y., Uesugi K., Takeuchi A., Watanuki T., Kondo T. (2019) Pressure and composition effects on sound velocity and density of core-forming liquids: Implication to core compositions of terrestrial planets. *J. Geophys. Res.: Planets*, **124**(8), 2272-2293.

Tsujino N., Nishihara Y., Nakajima Y., Takahashi E., Funakoshi K., Higo Y. (2013) Equation of state of γ -Fe: Reference density for planetary cores. *Earth Planet. Sci. Lett.* **375**, 244-253.

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

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

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

Wieczorek M.A., Jolliff B.J., Khan A., Pritchard M.E., Weiss B.J., Williams J.G., Hood L.L., Righter K., Neal C.R., Shearer C.K., McCallum I.S., Tompkins S., Hawke B.R., Peterson C., Gillis J.J., Bussey B. (2006) The constitution and structure of the lunar interior. *Rev. Mineral. Geochem.* **60**, 221-364.

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

Williams J.G., Boggs D.H. (2015) Tides on the Moon: theory and determination of dissipation. J. Geophys. Res.: Planets 120, 689-724.

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

Williams J.G., Konopliv A.S., Boggs D.H., Park R.S., Yuan D-N., Lemoine F.G., Goossens S., Mazarico E., Nimmo F., Weber R.C., Asmar S.W., Melosh H.J., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Watkins M.M., Wieczorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S., Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. (2014) Lunar interior properties from the GRAIL mission. *J. Geophys. Res.: Planets*, **119** (7), 1546-1578.

Xia Y., Kiseeva E.S., Wade J., Huang F. (2019) The effect of core segregation on the Cu and Zn isotope composition of the silicate Moon. *Geochem. Persp. Lett.* **12**, 12-17.

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

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

Zhu F., Lai X., Wang J., Amulele G., Kono Y., Shen G., Jing Z., Manghnani M.H., Williams Q., Chen B. (2021) Density of Fe-Ni-C liquids at high pressures and implications for liquid cores of Earth and the Moon. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 126, e2020JB021089.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗА

© 2021 г. Ф. В. Каминский^{а, *}, С. А. Воропаев^{а, **}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва 119991 Россия *e-mail: kaminsky@geokhi.ru **e-mail: voropaev@geokhi.ru Поступила в редакцию 14.04.2021 г. После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Наиболее известны и хорошо изучены алмазы из кимберлитов и лампроитов, детально разработаны вопросы их источников и образования. Вместе с тем, в природе имеются иные алмазоносные породы: импактиты, метаморфические породы, офиолиты, современные вулканические образования. Алмазы из этих пород отличаются от кимберлитовых по своим размерам, морфологии, примесном и изотопном составе, физическим свойствам. Это является следствием их генезиса, отличного от образования в кимберлитах и лампроитах. В некоторых случаях алмазы могут образоваться в "метастабильных" условиях, отличных от равновесных термодинамических параметров. Это позволяет сделать заключение о том, что алмаз является полигенным минералом, образующимся в природе в различных физико-химических и геодинамических условиях. Согласно термодинамическим построениям и расчетам, одним из решающих факторов реализации "метастабильной" кристаллизации алмаза является размерность образующихся кристаллитов. Для наноразмерных алмазов главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия.

Ключевые слова: алмаз, генезис, кимберлиты, лампроиты, офиолиты, хромититы, импактиты, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0016752521110030

ВВЕДЕНИЕ

90 лет назад вышла из печати двухтомная монография Вильямса "Генезис алмаза" (Williams, 1932), которая, вместе с опубликованной ранее книгой Вагнера "Алмазные поля Южной Африки" (Wagner, 1914), была руководством в области геологии и генезиса алмазов на протяжении нескольких десятилетий. Впоследствии появились научные публикации об алмазах из россыпных месторождений в Индии, Индонезии, Юго-Восточной Австралии, Бразилии, Урала, в которых они были известны раньше южноафриканских, но не связывались с кимберлитами. Несколько обобщающих монографий, включающих эти данные, появились в СССР (Соболев, 1951; Кухаренко, 1955; Трофимов, 1980) и во Франции (Bardet, 1973, 1974, 1977). В период 1950–1990-х годов алмазоносные кимберлиты были открыты на всех континентах, практически на всех древних кратонах: в Сибири, Северной Америке, Австралии, Китае, Бразилии (рис. 1). Научные исследования показали, что алмазы в кимберлитах образуются на больших глубинах в мантии в условиях высоких температур и давлений. Представления о генезисе алмаза на этом этапе были суммированы в известной статье В.С. Соболева (1960), которая на многие годы стала основой для дальнейших научных разработок.

Особое значение получили исследования включений глубинных минералов, захваченных в процессе образования алмазов, характеризующих их материнские породы мантии и позволяющих определять условия, при которых образовались алмазы (Соболев, 1974; Meyer, 1987). Было установлено, что алмазы образуются в верхней мантии на глубинах, превышающих 150 км, и это впервые позволило, вместе с данными по ксенолитам в щелочных базальтоидах, изучать вещество верхней мантии. При этом было определено, что первичными источниками алмазов являются не сами кимберлиты, а алмазоносные перидотиты и эклогиты, слагающие глубокие горизонты в мантии Земли и при своем разрушении поставляющие алмазы в кимберлиты, зарождающиеся в этих породах.

Большое значение также приобрели геохимические исследования, в первую очередь определения изотопного состава углерода в алмазах. Выпол-



Рис. 1. Распространение кимберлитов и лампроитов на Земле.

ненные впервые на единичных образцах Г. Крейгом, Ф.Е. Викманом и А.П. Виноградовым, они были в полной мере реализованы Э.М. Галимовым (Галимов и др., 1978). Исследования Э.М. Галимова с соавторами впервые выявили зональность и широкие вариации изотопного состава углерода в кристаллах алмаза (Галимов, 1984). Изучение изотопного состава углерода алмазов явилось мощным методом исследования алмазов; оно позволило определить их генетические особенности (Соболев и др., 1979; Галимов, 1984).

Следующим этапом явилось обнаружение алмазов в некимберлитовых изверженных породах: щелочных базальтоидах, пикритах, ультраосновных лампрофирах; причем многочисленность таких находок, в том числе in situ в различных породах, позволили считать их закономерным явлением (Каминский, 1984). В Западной Австралии, в районах Аргайл и Эллендейл были открыты промышленные месторождения алмазов в лампроитах (Jaques et al., 1986), некоторые известные месторождения в Северной Америке и Индии также оказались лампроитовыми (Scott-Smith, 1989). Эти открытия позволили значительно расширить области поисков алмазных месторождений, поскольку алмазоносные лампроиты и другие породы встречаются не только в пределах древних кратонов (как кимберлиты), но также в древних складчатых зонах. В настоящее время известны десятки алмазопроявлений в некимберлитовых

вулканитах (Kaminsky, 2007). В то же время как сами алмазы из некимберлитовых пород, так и минеральные включения в них оказались такими же, как в кимберлитовых, и способ их образования оказался аналогичным: в результате разрушения мантийных ультраосновных пород при образовании лампроитов и других некимберлитовых пород. Как кимберлиты, так и другие вулканические породы, являются лишь транспортером алмазов.

В этот же период были открыты алмазы, иногда в промышленных концентрациях, в породах, еще более отличных от кимберлитов по составу и генезису: в импактитах, метаморфических породах, офиолитах, продуктах извержения современных вулканов. Алмазы в импактитах из некоторых астроблем (Масайтис и др., 1972; Masaitis, 1998; Масайтис, 2013) и из метаморфических пород (Dobrzhinetskava, 2012) образуют очень высокие концентрации, на порядок превышающие их содержания в кимберлитах. Алмазы в хромититах, впервые обнаруженные в 1980-х годах в Китае (Fang, Bai, 1981), ныне известны во многих офиолитовых поясах (Yang et al., 2021). Недавно обнаруженные алмазы в продуктах современных вулканических извержений на Камчатке (Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014; Galimov et al., 2020) показывают еще одну группу алмазоносных пород. За исключением импактных алмазов, образование которых определенно связано с метеоритным ударом, генезис остальных типов алмаза (метаморфических, офиолитовых, вулканических) остается дискуссионным. Во всяком случае, несомненно, что высокобарическая кристаллизация алмаза в мантии является не единственным способом его образования. Ясно, что *алмаз является полигенным минералом*, и исследование всех возможных способов и обстановок его образования имеет большое научное и практическое значение.

В рамках журнальной статьи невозможно охватить все стороны и детали современных представлений о генезисе алмаза. Ниже мы остановимся на основных итогах последних десятилетий и проблемах полигенеза природного алмаза. По этой же причине мы не имеем возможности привести полные библиографические данные по данному вопросу и ограничиваемся лишь наиболее значимыми публикациями.

АЛМАЗЫ В КИМБЕРЛИТАХ И ЛАМПРОИТАХ

Распространение

Алмазы из кимберлитов и лампроитов наиболее хорошо изучены. В настоящее время на земле известно около 2500 кимберлитовых трубок: только 8-10% из них алмазоносны, и лишь 25 из них являются в настоящее время промышленными месторождениями алмазов. Общая добыча алмазов из кимберлитов и лампроитов в мире в последнее время составляет 140–150 млн каратов в год (в начале ХХ века она была на уровне 1 млн каратов). Кимберлиты распространены на всех известных древних кратонах, за исключением Северо-Африканского и Аравийского, однако и в их пределах имеются проявления россыпных алмазов, свидетельствующие о возможном присутствии кимберлитов (рис. 1). При этом, согласно т.н. "правилу Клиффорда", алмазоносные кимберлиты приурочены к древним, архейским кратонам, архонам по Б. Янсе (Janse, 1994).

Первоисточники алмазов в кимберлитах и лампроитах

Согласно находкам алмазов в различных по составу включениях в кимберлитах и лампроитах, а также парагенетическим ассоциациям минералов-включений в алмазах, первичными источниками алмазов в них являются мантийные перидотиты и эклогиты (Соболев, 1974; Меуег, 1987), в меньшей степени пироксениты и вебстериты, откуда они, в результате частичного плавления, поступили в кимберлитовую или лампроитовую магму. Расчет равновесных условий показал, что образование этих алмазов происходило при температурах 900–1400°С на глубинах 150–230 км (Boyd, Finnerty, 1980; Stachel, Harris, 2008; Stachel, Luth, 2015; Stachel, 2014; Nimis et al., 2020). Алма-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

зы перидотитового парагенезиса образуются непосредственно в мантии, алмазы эклогитового парагенезиса образуются как в результате кристаллизации магматических расплавов основного состава на больших глубинах, так и в процессе субдукции литосферных плит на глубины устойчивости алмаза. Следствием этого является различный изотопный состав углерода ($\delta^{13}C_{VPDB}$) в алмазах из различных источников.

Источники углерода. Изотопный состав углерода в алмазах

Согласно наиболее принятым в настоящее время представлениям, источниками углерода большинства алмазов являются ювенильные углеродсодержащие С-О-Н флюиды. Свидетельством этому являются включения в алмазах высокоплотных карбонатсодержащих флюидов (Weiss et al., 2014), карбонатных минералов и расплавов (Kaminsky et al., 2016; Logvinova et al., 2019). Также, в меньшей степени, источниками углерода алмазов являются органические соединения погружающихся литосферных плит и металлические среды в нижних частях мантии.

Изотопный состав углерода в природных алмазах имеет решающее значение для расшифровки их генезиса. Важный вклад в решение этого вопроса был выполнен Э.М. Галимовым. Он впервые определил широкие вариации изотопного состава углерода в алмазах с вариациями величин $\delta^{13}C_{VPDB}$ до -32% $\delta^{13}C_{VPDB}$ (Галимов, 1984); впервые, совместно с Н.В. Соболевым и сотрудниками, установил различные изотопные характеристики для алмазов перидотитовой и эклогитовой ассоциаций (Соболев и др., 1979). В настоящее время вариации изотопного состава углерода алмазов в кимберлитах и лампроитах охватывают весьма широкий интервал: от −41 до +5‰ δ¹³C_{VPDB} (Cartigny et al., 2014). При этом большинство значений заключены в пределах от -8 до $-2\% \delta^{13}C_{VPDB}$, составляя в среднем $-5 \pm 1\% \delta^{13}C_{VPDB}$, что принимается за средний состав углерода в мантии. Эти значения соответствуют изотопному составу алмазов перидотитовой ассоциации. Небольшие вариации обусловлены фракционированием изотопов углерода при алмазообразовании. Согласно экспериментальным данным, фракционирование изотопов углерода при кристаллизации алмаза из карбонатного флюида составляет 3.9‰, а в системе металл-углерод не превышает 4.5% (Reutsky et al., 2015).

Алмазы эклогитового парагенезиса имеют значительно более широкие вариации $\delta^{13}C_{VPDB}$, охватывая весь интервал от +5 до $-42\%_0$, с максимумом в области от -20 до $-28\%_0$, что обусловлено различным составом карбонатных соединений, погружающихся в составе литосферных плит на

мантийный уровень и кристаллизующихся там в форме алмаза, практически не испытывая изотопного фракционирования.

Вместе с тем, более 1% перидотитовых алмазов из Южной Африки (Deines et al., 1993, 2009 и др.; Michael et al., 2010), Архангельской провинции (Галимов и др., 1994), Бразилии (Kaminsky et al., 2001; Bulanova et al., 2010), Канады (Cartigny et al., 2009) имеет аномальный изотопный состав углерода ($\delta^{13}C_{VPDB} = -12$ до -25%). Причина этого явления остается неясной. Некоторые из таких алмазов, по-видимому, связаны с глубокими горизонтами мантии, среди них имеются алмазы с включениями карбидов железа. Это ставит вопрос об исходном изотопном составе углерода Земли, учитывая, что $\delta^{13}C_{VPDB}$ углерода хондритов находится в пределах от -14 до -22% (Wood et al., 2013), а углерод метеоритов, имеющих своими источниками Марс, Весту и Луну имеет $\delta^{13}C_{VPDB} = -20 \pm 4\%$ (Grady et al., 2004). При этом изотопный состав алмазов из углеродсодержащих хондритов колеблется в пределах от -28.0 до -40.2% $\delta^{13}C_{VPDR}$ (Russel et al., 1996).

Механизм образования алмаза в различных средах

Большинство алмазов, поступающих в кимберлиты и лампроиты из ультраосновных пород мантии, образовались в этих породах в результате метасоматоза в субсолидусных условиях при участии ювенильных С-О-Н флюидов. Согласно исследованиям включений в алмазах, мантия характеризуется восстановительными условиями, с значениями $\Delta \log f_{O_2}$ в пределах от фаялит-магнетит-кварцевого (FMQ) буфера до железо-вюститового (IW) буфера, а в некоторых участках (особенно в нижних, пограничных с ядром частях мантии) даже ниже (Kaminsky et al., 2015). В этих условиях флюиды С-Н-О богаты водой (90-99 мол. %) и содержат небольшую примесь CH_4 и CO_2 (Shirey et al., 2020). При подъеме мантийного материала к поверхности, сопровождаемом декомпрессией и охлаждением вдоль геотермы, выделение углерода и алмазообразование происходит изохимически, без необходимости кислородного обмена с вмещающими ультраосновными породами (Stachel, Luth, 2015). При значениях $\Delta \log f_{O_2}$ (FMQ) = -1.5...-2.4, $T = 1140^{\circ}$ С, и P = 5 ГПа, происходит следующая реакция:

$$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{CH}_4 \to 2\mathrm{C} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}.\tag{1}$$

При более восстановительных условиях ($\Delta \log f_{O_2}$ (FMQ) ≤ -3), из поднимающихся флюидов алмаз может кристаллизоваться в результате следующей редокс-нейтральной реакции:

$$2C_2H_6 \to 3CH_4 + C. \tag{2}$$

Образование алмаза в карбонатной среде подтверждено экспериментальными методами в условиях верхней и нижней мантии (5.5–8.4 ГПа) (Palyanov et al., 2016; Солопова, 2014).

Некоторые кимберлитовые алмазы, включая наиболее крупные, содержат металлические включения Fe–Ni–C–S состава, что указывает на возможность их кристаллизации из металлического расплава с растворенным в нем углеродом (Smith et al., 2016а). Вместе с металлическими включениями, в этих алмазах найдены также включения CaSi-первоскита, что может свидетельствовать об их образовании в глубинной Земле. Алмазообразующие металлические расплавы могут существовать как участки и зоны в нижней мантии, в особенности в переходной зоне к ядру D". Показательным является присутствие среди включений, вместе с металлом, когенита Fe₃C, что свидетельствует о локальных пересыщениях системы углеродом, а также наличие флюидов CH₄ и H₂ вокруг металлических включений, которые могли способствовать кристаллизации алмаза.

Весьма интересны данные об изотопном составе углерода в этих алмазах. Наряду с обычными для мантийных алмазов значениями $\delta^{13}C = -4$ до -9%, имеются кристаллы с облегченным изотопным составом углерода, -25.1 и -26.9% (Smith et al., 2016а). Высказываются мнения о том, что это может служить свидетельством об участии в образовании таких алмазов углерода земной коры. Однако не исключено, что такие значения $\delta^{13}C$ могут быть свойственны углероду ядра.

Механизм кристаллизации алмаза из Fe–Ni– C–S расплава реализован в экспериментах (Жимулев и др., 2012), в том числе с участием силикатной составляющей (Сhepurov et al., 2020). При этом для синтетических алмазов, полученных из металлического расплава, характерно наличие флюидов CH₄ и H₂, окружающих металлические включения (Smith et al., 2016b), – как и в природных алмазах.

В ряде месторождений, наряду с обычными кристаллами алмаза, были встречены мелкие (0.25-0.5 мм) октаэдрические кристаллы с плоскими, гладкими гранями, обычно без каких-либо следов растворения. Они характеризуются низким общим содержанием примеси азота (по сравнению с остальными, более крупными алмазами) и преобладанием азота в форме А-дефектов (пара атомов азота). Доля агрегированного азота $\% N_B$ в них невысока, около 20%. Такие алмазы были отмечены в кимберлитовых трубках Архангельской провинции (Палажченко, 2008) и в лампроитовой трубке Маджгаван, Индия (наши наблюдения). Можно предположить, что мелкие октаэдры алмаза, не несущие следов окисления даже на гранях кристаллов, образовались на поздней стадии эволюции кимберлитовой магмы, уже в самой магме.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021


Рис. 2. Распространение алмазоносных некимберлитовых вулканитов.

Механизм кристаллизации алмаза в силикатной и силикатно-карбонатной среде экспериментально подтвержден и детально изучен в опытах (Литвин, 2009 и ссылки в этой работе). ассоциации являются наиболее глубинными (Kaminsky, 2017), а алмазы с металлическими включениями могли кристаллизоваться в самых нижних горизонтах мантии (Smith et al., 2016а).

Глубина образования алмазов в кимберлитах

Около 90% алмазов образуются в субкратонной литосферной мантии (Stachel, Harris, 2008). Термобарометрические расчеты составов сосуществующих минералов-включений в них показали, что они кристаллизовались на глубинах 150–230 км, в среднем около 175–180 км (Stachel, 2014; Nimis et al., 2020), т.е. в верхней мантии. При этом алмазы из различных месторождений практически не различаются по глубине, однако температуры их образования отклоняются как вверх, так и вниз от геотермы.

В 1990-х годах в алмазах из Бразилии (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001) и Гвинеи (Stachel et al., 2000a, 2000b) были выявлены включения мэйджорита, бриджманита, CaSi-перовскита, ферропериклаза и других минералов, образование которых, согласно экспериментальным данным, относится к переходной зоне мантии (220–660 км глубины) и к нижней мантии (660–2900 км). Надежные геотермобарометры для этих ассоциаций в настоящее время отсутствуют, лишь качественно можно судить о том, что обогащенные железом

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

АЛМАЗЫ В НЕКИМБЕРЛИТОВЫХ ВУЛКАНИТАХ

Вызывавшие дискуссии несколько десятилетий назад находки алмазов в лампрофирах, пикритах и подобных им вулканитах, в настоящее время перестали быть необычными. В дополнение к нескольким десяткам известных проявлений (Kaminsky, 2007), за последние 15 лет к ним прибавились алмазоносные лампрофиры в канадских провинциях Нунавут (MacRae et al., 1996; Каминский, Саблуков, 2002), северном Онтарио (DeStephano et al., 2006; Wyman et al., 2015) и северном Квебеке (Birkett et al., 2004); коматииты Французской Гайны (Cartigny, 2010; Smith et al., 2016) и Суринама (Naipal et al., 2019), шошонитабсарокит-пикриты Узбекистана (Golovko, Kaminsky, 2010), и другие (рис. 2). Многие из этих проявлений находятся не на древних кратонах, а в пределах древних складчатых поясов. Некоторые из них (во Французской Гвиане, в северном Квебеке) являются субэкономическими месторождениями.

Наиболее перспективными в экономическом отношении являются ультраосновные лампрофиры, среди которых различаются альнеиты (с мелилитом в основной массе), айлликиты (содержащие первичный карбонат), и дамтьерниты (с нефелином и/или шелочным полевым шпатом в основной массе) (Тарре et al., 2005). Во всех типах лампрофиров обнаружены алмазы. По своим минералогическим характеристикам они аналогичны алмазам из кимберлитов и лампроитов. Их образование, как в кимберлитах и лампроитах, происходило в условиях высоких температур и давлений в мантии. Наглядным свидетельством такого механизма является ксенолит мантийного перидотита с включением алмаза. обнаруженный в лампрофирах Северного Тимана (Каминский и др., 1986).

АЛМАЗЫ В ИМПАКТИТАХ

В начале 1970-х годов в породах Попигайского метеоритного кратера, имеющего размер около 100 км в диаметре, были обнаружены своеобразные мелкие (размером менее 1 мм), "слоистые" кристаллы алмаза (Масайтис и др., 1972). Позднее такие алмазы были найдены в других астроблемах России, Украины, Германии, Финляндии, Канады (Rost et al., 1978; Вальтер и др., 1992; Масайтис, 2013, и др.), а также в россыпях Украины (Полканов и др., 1973) и Якутии, где они получили название "якутитов" (Каминский и др., 1985). Они были выделены в самостоятельную XI разновидность алмаза (Орлов, Каминский, 1981).

Импактные алмазы, помимо своих мелких размеров, существенно отличаются от кимберлитовых и лампроитовых своей пластинчатой формой, унаследованной от исходных зерен графита, микрокристаллической структурой, и — главное — примесью гексагональной модификации углерода лонсдейлита, составляющей от 5 до 70%. Именно примесь лонсдейлита придает импактным алмазам специфические свойства. Благодаря присутствию лонсдейлита и агрегированности, их абразивные свойства в полтора-два раза выше, чем у обычных монокристаллических алмазов, — как природных, так и синтетических (Масайтис, 2013).

Э.М. Галимов с сотрудниками (1980) исследовал изотопный состав углерода импактных алмазов. Он установил, что этот состав идентичен изотопному составу графита в породах мишени Попигайского кратера, доказав тем самым образование якутитов в результате перекристаллизации графита.

В мире известно около 150 астроблем; во многих найдены алмазы. В России, помимо Попигайской структуры, установлено около полутора десятков таких структур. Из них следует упомянуть довольно хорошо изученную крупную Карскую алмазоносную астроблему на Полярном Урале с диаметром современного кратера около 65 км. В ней были обнаружены новые типы импактных алмазов, образованные в результате кристаллизации угля и органических остатков (Shumilova, 2021).

Импактные алмазы являются продуктом трансформации графита, содержащегося в графитсодержащих гнейсах (Попигай) или черных сланцах (Кара), претерпевших ударный метаморфизм. Они образовались в результате динамического сжатия при температурах более 1000°С и ударной нагрузке 35-60 ГПа, длившейся всего около полусекунды, и последующей релаксации (Masaitis, 1998). Содержание алмазов в импактитах может составлять промышленные концентрации (до 100 карат на тонну) при запасах в десятки и сотни миллиардов каратов, что во много раз превышает все мировые запаса обычных, "кимберлитовых" алмазов; однако в настоящее время экономическая рентабельность их добычи является сомнительной. Основной научной проблемой в изучении импактных алмазов является детальная реконструкция условий их образования. Она могла бы позволить осуществить промышленный синтез таких алмазов с их исключительными абразивными свойствами.

АЛМАЗЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

В 1970-х годах были также обнаружены алмазы в метаморфических породах Кокчетавского массива в Казахстане. В дальнейшем такие алмазы были выявлены во многих районах мира: в Дабье-Шане и Кайдам в Китае, в Норвегии, в Германии, на Сулавеси в Индонезии, в Греции, на Южном Урале, и в других местах (рис. 3). Наиболее хорошо изученным является месторождение Кумды-Коль в Казахстане, где промышленные концентрации алмаза (около 20 кар/т) наблюдаются в различных по литологии породах, от силикатных до существенно карбонатных (Dobrzhinetskava, 2012). При этом метаморфические микроалмазы часто заключены внутри зерен граната и циркона. Как и импактные алмазы, они обладают небольшими размерами (обычно 100-500 мкм), но лишены примеси лонсдейлита. Из-за этого метаморфические алмазы не обладают высокими абразивными свойствами и в настоящее время практического интереса не представляют, - хотя запасы этих алмазов, например, в Кокчетавском месторождении составляют миллиарды карат.

В настоящее время имеется несколько гипотез образования метаморфических алмазов: мантийная, корово-мантийная и коровая. Наиболее принятой является модель метаморфизма при сверхвысоких давлениях, согласно которой породы земной коры в составе субдукционных плит погружаются глубоко в мантию (до 120–150 км и глубже), достигая области стабильного существо-



Рис. 3. Распространение алмазоносных метаморфических пород и офиолитов.

вания алмаза, где происходит его кристаллизация из углеродсодержащих осадков, а в дальнейшем, в результате тектонических подвижек, эти метаморфизованные алмазоносные образования выводятся на поверхность (Sobolev et al., 2003; Liou et al., 2007, 2014; Dobrzhinetskaya et al., 2011). Существуют альтернативные модели, основанные на механизме метастабильной кристаллизации алмаза в близповерхностных условиях под воздействием флюидов различного состава (Pechnikov and Kaminsky, 2008).

АЛМАЗЫ В ОФИОЛИТАХ

Алмазы в офиолитах были впервые установлены в Тибете (Fang, Bai, 1981) и в дальнейшем найдены в разных районах мира: во Внутренней Монголии в Китае, на Полярном Урале в России, в Турции, Армении, Мьянме, Индии, Албании, на Кубе, и др. (рис. 3). В этих комплексах алмазы, как правило, приурочены к хромититам (Yang et al., 2021).

В отношении генезиса этих алмазов в настоящее время нет единого мнения. Так, при изучении минералов, содержащихся в перидотитах из офиолитов Дингкинг (Тибет, Китай), исследователи пришли к выводу, что алмазы, инкапсулированные в зерна хромита, были принесены с глубин более 380 км (Xiong et al., 2017). Некоторые

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

ученые полагают, что для реализации столь высокого давления перидотиты, содержащие хромит, а также минералы высокого давления и минералы, требующие глубоко восстановительной обстановки своего образования, сформировались в срединно-океанических хребтах (Zhou et al., 2014). Другие исследователи считают, что присутствие таких минералов как циркон, рутил, апатит, иногда включенных в состав хромититов, свидетельствует об их происхождении из погружающейся плиты в процессе субдукции (Robinson et al., 2015). В то же время, имеются гипотезы, согласно которым образование хромититов происходит на глубинах порядка 5–10 км, при температурах в интервале 1050–1200°С и давлениях 1–1.7 ГПа (Ridley, 2013).

Э.М. Галимовым предложена новая модель образования алмазов в хромититах. Согласно этой модели, зарождение офиолитовых наноалмазов происходит в глубокой мантии. В дальнейшем, в составе мантийных потоков, эти зародыши поднимаются к зонам срединно-океанических хребтов, являясь центрами кристаллизации более крупных алмазов, которые локализуются в хромититах в результате реакции между расплавом срединно-океанического базальта (MORB) и вмещающим мантийным перидотитом (Галимов, Каминский, 2021). В дальнейшем, в результате спрединга и обдукции, эти алмазы выводятся на поверхность в составе офиолитовых комплексов.

АЛМАЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Имеются исторические сведения о находках небольших алмазов в лавах современных извержений в Индонезии (о-в Гунунг-Руанг), однако для них нет полного научного подтверждения. В последние десятилетия такие находки были зафиксированы на Камчатке. Начавшись в 1970-х годах на вулкане Ича (Кутыев, Кутыева, 1975), они были повторены в вулканических образованиях вулканов Авача, Корякском, Ключевском, Алаид (на севере Курильской гряды), а в последние годы неоднократно в продуктах извержения вулкана Толбачик (Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014, и др.) (рис. 2).

Среди вулканических алмазов Камчатки имеются монокристаллы, схожие по морфологии, размерам и физическим свойствам с алмазами из хромититов, и поликристаллические агрегаты ("камчатиты"). Э.М. Галимов с сотрудниками провел детальные комплексные исследования алмазов Толбачика и показал их природное происхождение (Галимов и др., 2016, 2020; Galimov et al., 2020). Он установил, что в этих алмазах азот нахолится в неагрегированном состоянии, среди минеральных включений в них присутствуют уникальные по составу силициды, а также имеются повышенные концентрации примесей галогенов (F, Cl), распределение которых аналогично их распределению в вулканических газах. Это может служить основанием для гипотезы об образовании вулканогенных алмазов в составе единого процесса формирования алмазов в океанической литосфере (Галимов, Каминский, 2021). Не исключено также образование поликристаллических вулканогенных алмазов в процессе извержения, в условиях близких к атмосферному давлений, при реализации механизма химического осаждения из газовой фазы (CVD процесс, успешно реализуемый при производстве синтетических алмазов) (Kaminsky et al., 2016).

Применение методики извлечения алмазов из продуктов современных извержений в других вулканических провинциях может конкретизировать условия и механизмы их образования.

НАХОДКИ АЛМАЗОВ В ДРУГИХ ПОРОДАХ И УСЛОВИЯХ

Находки алмазов в природе не ограничиваются приведенными выше случаями. Известны, например, микроалмазы в минеттовых дайках Аклуилак (территория Нунавут, Канада) (Каминский, Саблуков, 2002) и в докембрийских зеленокаменных породах и дайках района Вава (Северный Онтарио, Канада) (De Stefano et al., 2006), которые могут являться алмазными зародышами в алмазоносных корнях древнего континента (Stachel et al., 2006). Наноалмазы были обнаружены в пироксеновых ксенолитах из продуктов Гавайского плюма (Wirth, Rocholl, 2003). Они также могут являться алмазными зародышами, но уже из океанических сублитосферных образований. Более двух веков остаются неизвестными источники и генезис специфических поликристаллических образований алмаза, карбонадо (Kaminsky, 1994). Эти проявления свидетельствуют о том, что разнообразие находок алмазов далеко не исчерпано, и с расширением геолого-поисковых работ, научных исследований и аналитической техники можно ожидать открытий новых, неожиданных источников алмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

Вышеприведенные примеры образования алмаза указывают на то, что при его кристаллизации в земных условиях могут быть реализованы различные механизмы. До последнего времени единственным механизмом считалась модель образования при высокой температуре и высоком давлении, реализуемая в кимберлитах и лампроитах и хорошо изученная теоретически и экспериментально. На рис. 4 приведена фазовая диаграмма углерода в P-T координатах Банди с соавторами (Bundy, 1996), на которую чаще всего ссылаются при характеристике фазового состояния углерода.

На этой диаграмме отражены равновесные отношения термодинамически стабильных фаз: графита, алмаза и расплава для однокомпонентной системы "углерод", т.е. равновесные границы графит/алмаз, графит/расплав и алмаз/расплав (сплошные линиями). Положение основной границы графит/алмаз определяется уравнением:

$$P(T) = (2.73T + 2.02 \times 10^3) \text{ M}\Pi \text{a.}$$
(3)

Однако в реальности, кинетически алмаз не превращается в графит в P-T условиях поля графита, а становится термодинамически метастабильной фазой в P-T поле графита в пределах до короткой пунктирной границы, а при более высоких температурах за этой границей метастабильный алмаз превращается в стабильный графит вплоть до P-T условий плавления графита. Таким образом, в реальности метастабильный алмаз и стабильный графит могут сосуществовать. Такой же кинетический процесс наблюдается для метастабильного графита в поле стабильности алмаза.

Гексагональные знаки показывают области P-T условий, при которых было выполнено экспериментально образование лонсдейлита в результате импульсного нагрева в статическом эксперимен-



Рис. 4. Фазовая диаграмма углерода в *P*-*T* координатах. Пояснения в тексте.

те, либо при взрывном эксперименте, — т.е. при импульсном воздействии давления и температуры. Таким образом, "гексагональный алмаз" (лонсдейлит) — это "кинетический" продукт пластической деформации алмаза, образующийся в природе в результате импактого процесса. По термодинамическим критериям он представляет собой метастабильную фазу, в определенной степени кинетически устойчивую. Поэтому своего места в термодинамически равновесной диаграмме он не имеет.

Известно, что энтальпия перехода 1 моля атомов углерода из кристаллических структур алмаза и графита в состояние газообразных изолированных атомов (энтальпия атомизации) составляет 713 и 715 кДж/моль соответственно. Благодаря тому, что мольная энергия алмазной решетки всего на 2 кДж меньше графитовой, алмаз может расти в метастабильной Р-Т области вместе с графитом, в особенности если для этого имеется мельчайшая затравка, служащая центром кристаллизации. Размеры кристаллизующихся в метастабильной области кристаллов алмаза невелики (нанометры), поэтому их обнаружение является случайным, - как, например, в расплавном включении из гранатового перидотита, вынесенного на поверхность вулканическими продуктами Гавайского плюма на острове Oaxy (Wirth, Rocholl, 2003).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

В области наноразмеров, от 3 до 15 нм, зародыш алмаза оказывается более выгодной кристаллической организацией атомов углерода, чем графит. В неравновесных условиях, при "закалке", алмаз становится метастабильной формой, но изменение кристаллической решетки может занять миллиарды лет; при этом алмаз сохраняет устойчивость к внешним механическим воздействиям. Впервые наноалмаз, графит и карбид кремния были обнаружены как реликтовые зерна-включения в углистых хондритах (Lewis et al., 1989) и позже детально исследованы Лаврухиной А.К. (Лаврухина, 2004). На их звездное происхождение указывает экстремально аномальные изотопные составы нуклеогенного происхождения и оригинальные составы инертных газов, а о концентрации наноалмаза в космическом пространстве можно судить по табл. 1.

Это явление объясняется термодинамическими расчетами, использующими разработанный ранее аппарат изучения наночастиц (Jiang, Chen, 2006). Хорошо известны три кристаллических полиморфа углерода: алмаз (D), графит (G) и фуллерены (F). Связь атомов углерода в алмазе имеет sp^3 (тетраэдрическую) гибридизацию, в то время как гибридизация в графите является sp^2 (тригональной). В результате алмаз имеет трехмерную структуру, тогда как графит состоит из двумерных углеродных слоев, уложенных в по-

Таблица 1. Основные характеристики межзвездных зерен фаз углерода в хондрите Murchison CM (по Лаврухиной, 2004)

Фаза	Содержание, мкг/г	Размеры, мкм	Изотопные аномалии			
Графит (G)	<1	1–6	C, N, O, Mg(Al), Si			
Алмаз (D)	~400	~0.002	N, Sr, Ba, инертные газы			
SiC	~5	~0.2-10	C,N, Mg(Al), Si, Ca			

следовательность AB. Эта последовательность отличается от последовательности AB в гексагональной плотно упакованной структуре (HCP) и связана слабым ван-дер-ваальсовым *s*-взаимодействием делокализованной π -орбитали. При нормальных условиях и макро-размерах (*d*) графит является стабильной формой углерода, и G \rightarrow D переход происходит только при высокой температуре и высоком давлении в соответствии с равновесной фазовой диаграммой *P*–*T* углерода (Bundy et al., 1994):

По мере того, как *d* уменьшается до нанометров, алмаз может быть получен при более низких температурах и существенно меньшем давлении (Sundqvist, 2021). При этом было замечено, что алмаз, первоначально образующийся при d < 3 нм, по мере роста превращался в графит, что означало зависящий от размера фазовый переход 1-го рода. Кроме того, по мере дальнейшего снижения *d* до 2 нм, более стабильной формой углерода может оказаться фуллерен, что наблюдалось экспериментально. Это явление теоретически моделировалось с различным уровнем сложности, от квантово-механических расчетов ab initio до термодинамических (Barnard et al., 2003). Несмотря на известные ограничения термодинамических построений, результаты показали хорошее совпадение с экспериментальными данными, и мы будем на них в дальнейшем опираться.

Вышеуказанные фазовые переходы углерода можно описать с помощью следующих термодинамических величин: молярной свободной энергии поверхности G_S, вызванной наличием поверхностной энергии γ; молярной свободной упругой энергии G_E, вызванной поверхностным напряжением f; и молярной свободной объемной энергии Гиббса G_и. Поскольку для твердых частиц разность свободных энергий фаз *i* и $j - \Delta G^{i-j}(T, d)$ имеет сложную зависимость от температуры Т и размера d, упрощенно представим ее в виде суммы отдельных членов: $\Delta G_V^{i-j}(T)$ – разность молярной свободной объемной энергии Гиббса, зависящая только от температуры; $\Delta G s^{i-j}(d)$ – разность молярной свободной энергии поверхности; и $\Delta G e^{i-j}(d)$ – разность молярной свободной упругой энергии, обе зависящие только от размера (Yang, Li, 2008). Соответственно,

$$\Delta G^{i-j}(T,d) = \Delta G_V^{i-j}(T) + \Delta G_S^{i-j}(d) + \Delta G_E^{i-j}(d),$$
(4)

и полагаем для простоты, что частица углерода с молярным объемом V_m имеет сферическую форму и изотропна.

Разность молярной свободной энергии поверхности двух фаз, $\Delta G_S^{i-j}(d)$, можно представить, согласно Чжао и др. (Zhao et al., 2002), в следующем виде:

$$\Delta G_S^{i-j}\left(d\right) = A_m^j \gamma_m^j - A_m^i \gamma_m^i, \tag{5}$$

где A_m — площадь молярной поверхности фазы, которая может быть выражена через молярный объем V_m как $A_m = 6V_m/d$.

Разность молярной свободной упругой энергии, $\Delta G e^{i-j}(d)$, может быть представлена как:

$$\Delta G e^{i-j} \left(d \right) = P_m^j V_m^j - P_m^i V_m^i \tag{6}$$

и определяется различным поверхностным напряжением у двух фаз. Согласно уравнению Лапласа-Юнга $P_m = f/d$, где для кристаллических форм углерода *f* определяется выражением (Jiang et al., 2001)

$$f = h [(S_{vib}H_m)/(2kV_mR)]^{1/2}.$$
 (7)

В формуле (7) используются следующие величины: R – газовая постоянная; H_m – молярная энтальпия плавления; S_{vib} – колебательная часть общей молярной энтропии плавления S_m ; k – сжимаемость; h – атомный диаметр. Данное выражение было проверено численным моделированием свойств фуллерена С₆₀, для которого получена оценка $f = 2.36 - 4.02 \text{ Дж/м}^2$. Формула (7) дает величину $f = 3.54 \text{ Дж/м}^2$ (табл. 2), находящуюся в хорошем согласии с данным интервалом.

При равновесии двух фаз, $\Delta G^{i-j}(T, d) = 0$, и соответствующий критический размер частицы углерода $d_c^{i-j}(T)$ по выражению (4) определяется как:

$$d_{c}^{i-j}(T) = [4(f^{i}V_{m}^{i} - f^{j}V_{m}^{j}) + 6(\gamma^{i}V_{m}^{i} - \gamma^{j}V_{m}^{j})]/G_{V}^{i-j}(T).$$
(8)

Величина $\Delta G_V^{i-j}(T)$ может быть определена раздельно для различных пар фаз углерода: алмазграфит (D-G), алмаз-фуллерен (D-F), и графитфуллерен (G-F). В частности, $\Delta G_V^{G-D}(T)$ для фазового перехода G \rightarrow D может быть оценена по фа-

Размер d, нм



Рис. 5. d-T фазовая диаграмма наноформ углерода ($P \approx 0$). Полые квадраты — теоретические расчеты (Hermann et al., 2001); залитый — экспериментальные исследования (Yan et al., 2019).

зовой диаграмме углерода Банди (Bundy et al., 1994) в виде:

$$\Delta G_V^{\text{G-D}}(T) = P(T) \Delta V_n^{\text{G-D}}.$$
(9)

Поскольку фуллерен можно рассматривать как конечный двумерный аналог графита без межслойного притяжения и оборванных краевых связей,

$$\Delta G_V^{\text{D-F}}(T) = \Delta G_V^{\text{D-G}}(T) + \Delta E_C^{\text{G-F}}(T), \qquad (10)$$

где $\Delta E_C^{G-F}(T)$ — разность энергии когезии между графитом и фуллереном. Заметим, что многие изолированные структуры — пентагоны у сложных фуллеренов отклоняются от сферы, и соответствующие термодинамические параметры для большинства из них недоступны, в отличие от

Таблица 2. Термодинамические параметры наноформ углерода (по Zhao et al., 2002)

Величина	Алмаз (D)	Графит (G)	Фуллерен (F)			
<i>h</i> , нм	0.154	0.142	0.157			
$V_m, { m cm}^3/{ m моль}$	3.417	5.398	2.7 <i>d</i>			
<i>H_m</i> , кДж/моль	125	120	53			
T_m , K	3723	4800	1600			
S_m , Дж/моль К	33.58	25.00	33.12			
S_{vib} , Дж/моль К	6.37	4.75	6.29			
<i>k</i> , 10 ⁻¹⁰ 1/Па	0.088	1.000	0.212			
E_c , кДж/моль	_	-714	-675			
<i>f</i> , Дж/м ²	6.10	1.10	$2/98/d^{1/2}$			
γ, Дж/м ²	3.70	3.27	0			

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

 C_{60} . Также, разность энтропий образования графита и фуллерена C_{60} может быть в первом приближении проигнорирована, поскольку обе фазы имеют одинаковую гибридизацию связей атомов углерода *sp*².

Таким образом, термодинамические построения позволяет выделить перечень физических величин различных форм углерода, необходимых для уточнения его фазовой диаграммы в области наноразмеров. Результаты ряд экспериментальных исследований (Zhao et al., 2002) представлены в табл.2.

Результаты расчетов T-d диаграммы наноформ углерода, по уравнению (8) и других связанных с ним уравнений, приведены на рис. 5, где использованы параметры, перечисленные в табл. 2. При вычислении значения d различных структур углерода использовалась нормировка на алмаз (D), таким образом чтобы кластеры графита (G) фуллеренов (F) имели одинаковое с алмазом число атомов.

Представленная термодинамическая полуколичественная модель, несмотря на ряд упрощений, корректно описывает фазовые переходы наноформ углерода в зависимости от их размера и температуры. Главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации алмаза играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия. Для перехода G -> D движущей силой является внутреннее давление, вызванное поверхностным напряжением (f), что для наноразмерных частиц углерода приводит к образованию фазы высокого давления, алмаза. В свою очередь, переход алмаза в фуллерен $D \rightarrow F$ можно объяснить уменьшением поверхностной энергии (у). Таким образом, с уменьшением размера (d), кластеры углерода претерпевает переходы в последовательности G \rightarrow D \rightarrow F или по гибридизации связей $sp^2 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2$. В целом, выводы термодинамической модели согласуются с имеющимися геологическими, экспериментальными и теоретическими результатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная работа показывает разнообразие проявлений алмаза в различных породах и тектонических условиях и свидетельствует о том, что его образование не ограничивается высокопараметрическими условиями в кимберлитовых трубках на древних кратонах, как это представлялось 50 лет тому назад. За эти годы была установлена промышленная алмазоносность лампроитов, лампрофиров, импактитов и метаморфических пород. Обнаружены алмазы в офиолитах и вулканических породах современных извержений, практическую ценность которых еще предстоит оценить. Имеются другие, еще более загадочные находки алмазов. Не исключены новые открытия алмазов в новых типах пород и новых геотектонических условиях.

Образование алмаза в новых типах пород не всегда обусловлено их кристаллизацией в стабильных условиях высоких температур и давлений. Оно остается по крайней мере сомнительным как для метаморфических, так и для офиолитовых и вулканических алмазов, для которых возможны нетрадиционные модели алмазообразования. Ряд геологических и экспериментальных данных указывает на возможность кристаллизации алмаза вне поля стабильного существования алмаза в P-T координатах.

Термодинамические построения и расчеты подтверждают эту возможность. Одним из решающих факторов реализации "метастабильной" кристаллизации алмаза является размерность образующихся кристаллитов. Для наноразмерных алмазов главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия. В результате для перехода графита в алмаз движущей силой является внутреннее давление, вызванное поверхностным напряжением. что для наноразмерных частиц углерода приводит к образованию фазы высокого давления, алмаза. В дальнейшем нанокристаллы алмаза могут являться "затравками", центрами кристаллизации более крупных алмазов.

Таким образом, геологические и экспериментальные данные, подтвержденные термодинамическими построениями, свидетельствуют о том, что алмаз является полигенным минералом, образующимся в результате различных физико-химических условий в различных геотектонических условиях. Расшифровка этих условий — главная задача современных научных исследований. Она поможет поискам новых алмазных месторождений и совершенствованию методов синтеза алмаза.

Авторы благодарны Л.Н. Когарко и О.А. Луканина за ценные замечания, способствовавшие улучшению текста, Ю.А. Литвину за консультации по синтезу алмаза, а также А.П. Кривенко и В.С. Федулову за помощь в оформлении текста и графики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 (Соглашение № 750-15-2020-802).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. (1992) Импактно-метаморфические минералы углерода. Киев: Наукова Думка, 172 с.

Галимов Э.М. (1984) Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования. *Геохимия*. (8), 1091-1117. Галимов Э.М., Каминский Ф.В. (2021) Алмазы в океанической литосфере. Вулканические алмазы и алмазы в офиолитах. *Геохимия*. **66**(1), 3-14.

Galimov E.M., Kaminsky F.V. (2021) Diamonds in the oceanic lithosphere. Volcanic diamonds and diamonds in ophiolites. *Geochem. Int.* **59**(1), 1-12.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Ивановская И.Н. (1978) Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины, и других районов. *Геохимия*. (3), 340-349.

Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Клюев Ю.А. и др. (1980) Изотопный состав и особенности кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с лонсдейлитом. *Геохимия*. (4), 533-539.

Галимов Э.М., Захарченко О.Д., Мальцев К.А., Махин А.И., Павленко Т.А. (1994) Изотопный состав углерода алмазов из кимберлитовых трубок Архангельской области. *Геохимия*. (1), 67-73.

Галимов Э.М., Карпов Г.А., Севастьянов В.С., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. (2016) Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (Камчатка, 2012–2012) и механизм их образования. *Геохимия*. (10), 868-872.

Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Shilobreeva S.N., Karpov G.A., Maksimov A.P. (2016) Diamonds in the products of the 2012–2013 Tolbachik eruption (Kamchatka) and mechanism of their formation. *Geochem. Int.* **54**(10), 829-833.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Карпов Г.А., Шилобреева С.Н., Севастьянов В.С., Воропаев С.А., Аникин Л.П., Вирт Р., Хачатрян Г.К., Сарайкин В.В. (2020) Об особенностях состава и природе вулканогенных алмазов. *Геология и Геофизика*. **61**, 1303-1315.

Гаранин В.К. (2017) Полигенность и дискретность фундаментальные основы генезиса природного алмаза. Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов: Научно-литературный альманах (Под. ред. Старостина В.И.). М.: ООО "МАКС Пресс", 88-127.

Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П., Кривовичев С.В., Филатов С.К., Антонов А.В., Овсянников А.А. (2014) Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке. *ДАН*. **454**, 204-206.

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

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

Каминский Ф.В. (1984) Алмазоносность некимберлитовых изверженных пород. М.: Недра, 173 с.

Каминский Ф.В., Саблуков С.М. (2002) Нетрадиционные месторождения алмазов. *Наука в России*. (1), 4-12.

Каминский Ф.В., Блинова Г.К., Галимов Э.М., Гуркина Г.А., Клюев Ю.А., Кодина Л.А., Коптиль В.И., Кривонос В.Ф., Фролова Л.Н., Хренов А.Я. (1985) Поликристаллические агрегаты алмаза с лонсдейлитом из россыпей Якутии. *Минералогический журнал*. 7(1), 27-36. Каминский Ф.В., Черная И.П., Черный А.В. (1986) Находки алмазов в щелочных пикритах щелочно-уль-

траосновной формации. Минералогический журнал. **8**(2), 39-44.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Ракин В.И., Васильев Е.А., Филатов С.К. (2014) Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. Вулканология и сейсмология. (6), 3–20.

Кутыев Ф. Ш., Кутыева Г. В. (1975) Алмазы в базальтоидах Камчатки. ДАН СССР, **221**(1), 183–186.

Кухаренко А.А. (1955) Алмазы Урала. М.: Госгеолиздат, 515 с.

Лаврухина А.К. (2004) Межзвездное вещество в хондритах. *Геохимия*. (8), 803-813.

Lavrukhina A.K. (2004) Interstellar Matter in Chondrites. *Geochem. Int.* **42**(8), 697-707.

Литвин Ю.А. (2009) Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе. *Геология и Геофизика*. **50**, 1530-1546.

Масайтис В.Л. (2013) Импактные алмазы Попигайской астроблемы: основные свойства и практическое применение. Записки Российского Минералогического общества. **142**(2), 1–10.

Масайтис В.Л., Футергендлер С.И., Гневушев М.А. (1972) Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера. Записки Всесоюзного Минералогического общества. **101**(1), 108-112.

Орлов Ю.Л., Каминский Ф.В. (1981) "Карбонадо" с лондейлитом – новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза. *ДАН СССР.* **259**, 459-461.

Палажченко О.В. (2008) Алмаз из месторождений Архангельской алмазоносной провинции. Автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 24 с.

Полканов Ю.А., Еременко Г.К., Сохор М.И. (1973) Импактные алмазы в мелкозернистых россыпях Украины. ДАН Украинской ССР. Серия Б: Геологические, химические и биологические науки. (11), 989-990.

Соболев В.С. (1951) Геология алмазных месторождений Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки. М.: Госгеолтехиздат, 126 с.

Соболев В.С. (1960) Условия образования месторождений алмазов. *Геология и Геофизика*. (1), 77-89.

Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 273 с.

Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.С. (1979) Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения. ДАН СССР. **249**, 1217-1220.

Солопова Н.А. (2014) Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения (эксперимент при 5.5–84.0 ГПа). Автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 13 с.

Трофимов В.С. (1980) Геология месторождений природных алмазов. М.: Недра, 304 с.

Bardet M.G. (1973) Gisements de diamants. Première partie: Généralités. Orléans: Bureau de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 1, 226 p.

Bardet, M.G. (1974) Gisements de diamants. Deuxième partie: Gisements du diamant d'Afrique. Orléans: Bureau

de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 2, 223 p.

Bardet, M.G. (1977) Géologie du diamant. Troisième partie: Gisements de diamants d'Asie, d'Amerique, d'Europe et d'Australasie. Orléans: Bureau de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 3, 169 p.

Barnard A. S., Russo S. P., Snook I. K. (2003) Coexistence of bucky diamond with nanodiamond and fullerene carbon phases. *Phys Rev B.* **68**, Art.: 073406.

Birkett T.C., McCandless T.E., Hood C.T. (2004) Petrology of the Renard igneous bodies: host rocks for diamond in the northern Otish Mountains region, Quebec. *Lithos.* **76**, 475-490.

Boyd F.R., Finnerty A.A. (1980) Conditions of origin of natural diamonds of peridotite affinity. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **85** (B12), 6911-6918.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 489-510.

Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated to 1994. *Carbon.* **34**, 141-153.

Cartigny P. (2010) Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**, 329-339.

Cartigny P., Farquar J., Thomassot E., Harris J.W., Wing B., Masterson A., McKeegan K., Stachel T. (2009) A mantle origin for Paleoarchean peridotite diamonds from the Panda kimberlite, Slave Province: evidence from ¹³C, ¹⁵N and ^{33–34}S stable isotope systematics. *Lithos.* **112**, 852-864.

Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W. (2014) Diamond formation: a stable isotope perspective. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **42**, 699-732.

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

Deines P., Harris J.W., Gurney J.J. (1993) Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 2781-2796.

Deines P., Stachel T., Harris J.W. (2009) Systematic regional variations in diamond carbon isotopic composition and inclusion chemistry beneath the Orapa kimberlite. cluster, in Botswana. *Lithos.* **112**, 776-784.

De Stefano A., Lefebvre N., Kopylova M. (2006) Enigmatic diamonds in Archean calk-alkaline lamprophyres of Wawa, southern Ontario, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 158-173.

Dobrzhinetskaya L.F. (2012) Microdiamonds – Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Res.* **21**, 207-223.

Dobrzhinetskaya L., Faryad S.W. (2011) Frontiers of ultrahigh-pressure metamorphism: view from field and laboratory. *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years After The Discovery of Coesite and Diamond* (Eds.: Dobrzhinetskaya, L.F., Faryad, S.W., Wallis, S., Cuthbert, S.). London: Elsevier, 1-39.

Fang Q. S., Bai W. J. (1981). The discovery of alpine-type diamond bearing ultrabasic intrusions in Xizang (Tibet). *Geological Rev.* **27**, 455-457.

Galimov E.M., Kaminsky F.V, Shilobreeva S.N., Sevastyanov V.S., Wirth R., Schreiber A., Saraykin V.V., Karpov G.A., Anikin L.P. (2020) Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Am. Mineral.* **105**, 498-509.

Giuliani A., Pearson D.G. (2019) Kimberlites: From deep Earth to diamond mines. *Elements*. **15**, 377-380.

Golovko A.V., Kaminsky F.V. (2010) The shoshonite-absarokite-picrite Karashoho pipe, Uzbekistan: An unusual diamond deposit in atypical tectonic environment. *Econ. Geol.* **105**, 825-840.

Grady M.M.; Verchovsky A.V., Wright I.P. (2004) Magmatic carbon in Martian meteorites: attempts to constrain the carbon cycle on Mars. *Int. J. Astrobiol.* **3**, 117-124.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation* (Eds.: Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen). Hoston TX: Geochemical Society. (6), 125-153.

Hermann H., Fugaciu F., Seifert G. (2001) Towards controlled production of specific carbon nanostructures – theoretical study on structural transformations of graphitic and diamond particles. *Appl Phys Lett.* **79**, 63.

Janse A.J.A. (1994) Is Clifford's Rule still valid? Affirmative examples from around the world. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference 2, Diamonds: Characterization, Genesis, Exploration* (Eds.: H.O.A. Meyer, O. Leonardos). Brasilia: Departamento Nacional da Produção Mineral, 215-235.

Jaques A.L., Kerr I.D., Smith C.B. (1986) The kimberlites and lamproites of Western Australia. *Bull. Geol. surv. W. Aust. 132*, 268 p.

Jiang Q., Chen Z.P. (2006) Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon. *Carbon.* **44**, 79-83.

Jiang Q., Liang L.H., Zhao D.S. (2001) Lattice contraction and surface stress of FCC nanocrystals. *J Phys Chem B*. **105**, 6275-6277.

Kaminsky F.V. (1994) Carbonado and yakutite: properties and possible genesis. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference, vol.2. Diamonds: Characterization, Genesis and Exploration* (Eds.: H.O.A. Meyer, O. Leonardos), 136-143.

Kaminsky F.V. (2007) Non-kimberlitic diamondiferous igneous rocks: 25 years after. J. Geol. Soc. India. **259**, 557-575. Kaminsky F.V. (2017) The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure. Springer. 331 p.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734-753.

Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., McCammon C., Longo M., Abakumov A.M., Turner S., Heidari H. (2015) Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded from ferropericlase inclusions in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **417**, 49-56.

Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Morales L., Schreiber A. (2016) Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia. *Lithos.* **265**, 222-236. Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., Wirth R. (2016) A primary natrocarbonatitic association in the Deep Earth. *Mineral. Petrol.* **110**, 387-398.

Lewis R.S., Anders E., Draine B.T. (1989) Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites. *Nature*. **339** (6220), 117-121.

Liou J.G., Zhang R.Y., Ernst W.G. (2007) Very high-pressure orogenic garnet peridotites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 9116-9121.

Liou J.G., Tsujimori T., Yang J., Zhang R.Y., Ernst W.G. (2014) Recycling of Crustal Materials through Study of Ultrahigh-pressure Minerals in Collisional Orogens, Ophiolites, and Xenoliths: A Review. *J. Asian Earth Sci.* **96**, 386-420.

Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap'eva S.S., Sobolev N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos.* **342–343**, 463-467.

MacRae N.D., Armitage A.E., Miller A.R., Roddick J.C., Jones A.L., Mudry M.P. (1996) *The diamondiferous Akluilak lamprophyre dyke, Gibson Lake area, N.W.T. Geological Survey of Canada Open File 3228*, 101-108.

Masaitis, V.L. (1998) Popigai crater: origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 349-359.

Meyer H.O.A. (1987) Inclusions in diamond. *Mantle Xenoliths* (Ed. Nixon, P.H.), Chichester: Wiley. V. 1, 501-522.

Mikhail S., Jones A.P., Hunt S.A., Guillermier C., Dobson D.P., Tomlinson E., Dan H., Milledge H., Franchi I., Wood I., Beard A., Verchovsky S. (2010) Carbon isotope fractionation between Fe-carbide and diamond; a light C isotope reservoir in the deep Earth and Core? *AGU Fall Meeting*, Abstract U21A-0001.

Naipal R., Kroonenberg S., Mason P.R.D. (2019) Ultramafic rocks of the Paleoproterozoic greenstone belt in the Guiana Shield of Suriname, and their mineral potential. *Mededeling Geologisch Mijnbouwkundige Dienst Suriname* **29**, 143-146.

Nimis P., Preston R., Perritt S.H., Chinn I.L. (2020) Diamond's depth distribution systematics. *Lithos.* **376-377**, Art.: 105729.

https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105729

Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. (2016) Effect of CO_2 on crystallization and properties of diamond from ultra-alkaline carbonate melt. *Lithos.* **265**, 339-350.

Pechnikov V.A., Kaminsky F.V. (2008) Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan. *Eur. J. Mineral.* **20**, 395-413.

Reutsky V., Borzdov Yu., Palyanov Yu., Sokol A., Izokh O. (2015) Carbon isotope fractionation during experimental crystallisation of diamond from carbonate fluid at mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(5–6), Art.: 41. . https://doi.org/10.1007/s00410-015-1197-5

Ridley J. (2013) *Ore Deposit Geology*. Cambridge University Press, 409 p.

Robinson P.T., Trumbull R.B., Schmitt A., Yang J.S., Li J.W., Zhou M.F., Erzinger J., Dare S., Xiong F.H. (2015) The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res.* **27**, 486-506.

Russel S.R., Arden J.W., Pillinger C.T. (1996) A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 343-355.

1006

Scott-Smith B.H. (1989) Lamproites, kimberlites in India. *Neues Jahrb. Mineral.* **161**, 193-225.

Shirey S.B., Smit K.V., Pearson D.G., Walter M.J., Aulbach S., Brenker F.E., Bureau H., Burnham A.D., Cartigny P., Chacko T., Frost D.J., Hauri E.H., Jacob D.E., Jacobsen S.D., Kohn S.C., Luth R.W., Mikhail S., Navon O., Nestola F., Nimis P., Palot M., Smith E.M., Stachel T., Stagno V., Steele A., Stern R.A., Thomassot E., Thomson A.R., Weiss Y. (2020) Diamonds and the mantle geodynamics of carbon deep mantle: carbon evolution from the diamond record. *Deep Carbon: Past to Present* (Eds. B.N. Orcutt, I. Daniel, R. Dasgupta), Cambridge University Press, 89-128. p.

Shumilova T.G. (2021) Giant Kara astrobleme: Present state and future frontiers. *52nd Lunar Planet. Sci. Conf. Contrib.*, Abs.: 2548.

Smith C.B., Walter M.J., Bulanova G.P., Mikhail S., Burnhama A.D., Gobbo L., Kohn S.C. (2016) Diamonds from Dachine, French Guiana: A unique record of early Proterozoic subduction. *Lithos.* **265**, 82-95.

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

Smith E.M., Wang W. (2016b) Fluid CH_4 and H_2 trapped around metallic inclusions in HPHT synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.* **68**, 10-12.

Sobolev N.V., Shatsky V.S., Liou J.G., Zhang R.Y., Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Zayachkovsky A.A., Kasymov M.A. (2003) US-Russian civilian research and development fund project: An origin of microdiamonds in metamorphic rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Episodes.* **26**, 290-294.

Stachel, T. (2014) Diamonds. *Mineralogical Association of Canada Short Course*. **44**, 1-28.

Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds–Constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.* **34**, 5-32.

Stachel T., Luth R.W. (2015) Diamond formation - where, when and how? *Lithos*. **220–223**, 200-220.

Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. (2000a) Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 1-15.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000b) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 16-27.

Stachel T., Banas A., Muehlenbachs K., Kurszlaukis S., Walker E.C. (2006) Archean diamonds from Wawa (Canada): samples from deep cratonic roots predating cratoniza-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

tion of the Superior Province. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 737-750.

Sundqvist B. (2021) Carbon under pressure. *Physics Reports*. **906**, 1-53.

Tappe S., Foley S.F., Jenner G.A., Kjarsgaard B. (2005) Integrating ultramafic lamprophyres into the IUGS classification of igneous rocks: Rationale and implications. *J. Petrol.* **46**(9), 1893-1900.

Wagner P.A. (1914) The Diamond Fields of South Africa. Johannesbug: The Transwaal Leader, 347 p.

Weiss Y., Kiflawi I., Davies N., Navon O. (2014) High density fluids and the growth of monocrystall in diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **141**, 145-159.

Williams A.F. (1932) The Genesis of Diamond. London: Ernest Benn Ltd. 2 volumes, 636 p.

Wirth R., Rocholl A. (2003) Nano-crystalline diamond from the Earth mantle underneath Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.* **211**, 357-369.

Wood B.J., Li J., Shahar A. (2013) Carbon in the core: Its influence on the properties of core and mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* 75, 231-250.

Wyman D.A., Hollings P., Conceição R.V. (2015) Geochemistry and radiogenic isotope characteristics of xenoliths in Archean diamondiferous lamprophyres: Implications for the Superior Province cratonic keel. *Lithos.* 233, 111-130.

Xiong F., Yang J., Robinson P.T., Dilek Y., Milushi I., Xu X., Zhou W., Zhang Z., Rong H. (2017) Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites from Bulqiza, eastern Mirdita ophiolite, Albania. *Acta Geol. Sin.* **91**, 455-468.

Yan X., He X., Li X., Wang X., Yan H., Xie X., Yang J. (2019) Kinetics of inverse graphitization of detonation sintered nano-diamond/alumina composites. *Ceram. Int.* **45**, 19596-19609.

Yang C., Li S. (2008) Size-dependent temperature-pressure phase diagram of carbon. *J. Phys. Chem. C.* **112**, 1423-1426.

Yang J., Wu W., Lian D., Rui H. (2021) Peridotites, chromitites and diamonds in ophiolites. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2**, 198-212.

Zhao D. S., Zhao M., Jiang Q. (2002) Size and temperature dependence of nanodiamond–nanographite transition related with surface stress. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 234-236.

Zhou M.F., Robinson P.T., Su B.X., Gao J.F., Li J.W., Yang J.S., Malpas J. (2014) Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: The role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments. *Gondwana Res.* **26**, 262-283.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ КАВИТАЦИЯ КАК ПРИРОДНЫЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ АЛМАЗНОЙ ФАЗЫ

© 2021 г. С. А. Воропаев^{а,} *, Н. В. Душенко^а, А. Ю. Днестровский^а, А. В. Кривенко^а

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

*e-mail: voropaev@geokhi.ru Поступила в редакцию 29.03.2021 г. После доработки 01.04.2021 г. Принята к публикации 02.04.2021 г.

Рассмотрены особенности формирования углеродных наночастиц при гидродинамической кавитации в природных и лабораторных условиях. Проведено сравнение размеров и структуры продуктов синтеза для различного химического состава углерод-содержащих жидкостей. С помощью методов электронной дифракции и Рамановской спектроскопии выделены и исследованы такие наноформы углерода как наноалмаз, сложные фуллерены и ГЦК-углерод. Изучена возможность легирования синтезируемых наноалмазов примесями азота и кремния, проведена оценка спектров фотолюминесценции наноалмазов. Рассмотрены геохимические приложения результатов к процессам образования минеральных фаз при движении мантийных флюидов.

Ключевые слова: вулканы, углерод, наноалмаз, рамановская спектроскопия, электронная микроскопия, кавитация, флюиды DOI: 10.31857/S001675252111011X

введение

Одной из геологических гипотез академика Э.М. Галимова была оценка важности гидродинамической (ГД) кавитации в качестве природного процесса формирования зародышей алмазной фазы в кимберлитах. Эту идею он развивал в течение нескольких десятилетий, исследуя кавитацию как сложное геофизическое и геохимическое явление, связывающее вместе движение мантийных флюидов, их состав, свойства и процессы образования минеральных фаз в земных недрах.

В данной работе мы суммируем теоретические разработки Э.М. Галимова в этой области и их экспериментальное подтверждение, в которых принимали участие авторы.

РАЗВИТИЕ ИДЕИ

В первых научных публикациях академика Э.М. Галимова в 1971—1973 гг. в журналах Доклады АН СССР, Геохимия и др. (Галимов, 1973, 1974) была высказана гипотеза о том, что образование природных алмазов может происходить не только в статических условиях, но и в динамическом процессе при возникновении кавитации в быстродвижущемся кимберлитовом расплаве.

Принципиально им было рассмотрено два случая:

1. Постепенное нарастание давления в подкоровом очаге (рис. 1а). После того как давление

превзойдет некоторый критический уровень, происходит прорыв и давление в очаге быстро сбрасывается. Скорость падения давления в очаге зависит от объема и расхода магматического материала через образовавшийся канал. Такой очаг был назван статическим.

2. Непосредственной причиной прорыва кимберлитовой магмы и нарастания давления в очаге, служит движение блоков земной коры (рис. 16). В этом случае происходит выжимание магмы из очага и давление в процессе извержения поддерживается на первоначальном уровне, благодаря компенсирующему движению блоков. В этом



Рис. 1. Виды очагов: (а) статический; (б) динамический.

случае характер изменения скоростей и давлений при движении магмы остается практически неизменным во времени и не зависит ни от объема очага, ни от расхода жидкости через канал. Такой очаг был назван динамическим.

Далее Э.М. Галимов рассуждал следующим образом: жидкости, содержащие растворенные газы, склонны к кавитации. Кимберлитовая магма имеет отличительную особенность — высокое газосодержание углекислоты, поскольку реликты этой углекислоты в виде рассеянных карбонатов часто присутствуют в кимберлитах.

Известно, что гидродинамическая (ГД) кавитация возникает в потоке при резкой смене давления. Способность к кавитации принято характеризовать числом кавитации.

$$Q = \frac{P_0 - P_c}{\frac{1}{2}\rho U^2},$$

где P_0 – давление в потоке, P_c – давление, при котором газ полностью растворен (для гомогенной жидкости – давление парообразования), U – скорость потока, ρ – плотность флюида.

Сущность явления, по мнению Э.М. Галимова, состояла в следующем. При некотором начальном давлении P₀ поток представляет однофазный флюид, в котором газ полностью растворен. Снижение давления ниже критического, например, в результате увеличения скорости потока, приводит к образованию первичных пузырьков газа. Если затем давление возрастает, причем раньше, чем газовые пузырьки объединяются в сплошную фазу, произойдет их схлопывание. При этом вблизи точки, к которой стягивается сферическая поверхность пузырьков, возникают давления, на несколько порядков превосходящие начальное давление в окружающей среде. Одновременно как результат адиабатического сжатия происходит нарастание температуры. Критические значения числа кавитации лежат в диапазо-He $0.35 < Q_i < 1.0$.

Роль кавитации как фактора, определяющего синтез природных алмазов, виделась ему в том, что в момент коллапса газового углеродсодержащего пузырька при условиях, существующих в кимберлитовой магме, достигаются давления и температуры, отвечающие термодинамической устойчивости алмаза в точках сжатия согласно Р-Т фазовой диаграмме углерода. Известно, что чем выше скорость движения жидкости, тем больше вероятность возникновения ГД кавитации. Геофизические исследования и вычисления показывали, что скорость расплава может составлять, по меньшей мере, от нескольких десятков до нескольких сотен метров в секунду. По оценкам Э.М. Галимова, в процессе движения такой жидкости на отдельных участках глубинного подво-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

дящего канала, который в общем случае имеет неправильную форму и переменное сечение, могут возникать колебания давления, превосходящие несколько гигапаскалей (ГПа), что приводит к возникновению растягивающих напряжений (отрицательных давлений), разрыву жидкости (холодному кипению) и образованию наполненных газом и паром пузырьков и каверн. Это было показано с помощью соотношения Бернулли:

$$P_0 - P = \rho/2u^2[(D/d)^4 - 1],$$

где D – средний диаметр магматического канала, d – диаметр сужения, u – средняя скорость движения магмы в канале.

Далее Э.М. Галимов справедливо полагал, что, когда жидкость выйдет из сужения в расширенную часть канала, внешнее давление вновь возрастет, и газ, заполнивший пузырек, испытает сферически сфокусированный гидравлический удар. Иначе говоря, происходит резкое сжатие и схлопывание, в процессе которого могут развиться очень высокие давления. Известно, что даже в средах, находяшихся при обычном атмосферном давлении (например, при схлопывании мелких пузырьков в воде) развиваются пиковые давления до 1 ГПа. Это является причиной известного разрушительного действия кавитации на элементы турбин, гребных винтов, насосов, трубопроводов и т.п. Так как энергия схлопывания сферического пузырька прямо пропорциональна начальному лавлению:

$$E = 4/3\pi R^{3}P_{0}$$

то при параметрах кимберлитового процесса она намного превосходит мольную энергию образования новой фазы. Величина возникающего максимального давления (до 5 ГПа) и время его существования (~ 10^{-3} с) вполне могут обеспечить образование мелких алмазов, подобно ударному генезису. Далее, как полагал Э.М. Галимов возможно формирование крупных монокристаллов в результате процесса твердофазной рекристаллизации, протекающей уже после завершения сжатия кавитационных пузырьков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1-й этап, 2000—2006 гг. Предложенная Э.М. Галимовым модель ГД кавитации предлагала оригинальное решение проблемы концентрации рассеянного углерода в мантии, необходимой для формирования зародыша алмаза, и была опубликована в журнале Nature в 1973 году (Galimov, 1974). Однако, выдвинутая гипотеза предполагала прохождение ряда связанных процессов: возбуждения кавитации в расплавах, находящихся под высоким давлением, роста и устойчивости газонаполненных пузырей, динамики их сжатия, и, наконец, всей совокупности проблем, связанных с физико-химической стороной процесса. Необхо-



Рис. 2. Принципиальная схема малой установки ГД кавитации.

димо было проверить ее выводы экспериментально, что являлось нетривиальной задачей. Первые экспериментальные и теоретические исследования в рамках рассмотрения выдвинутой гипотезы проводились на малой ГД установке, изготовленной в МГТУ им. Н.Э. Баумана группой проф. В.Н. Скоробогатского (рис. 2) (Галимов и др., 2004).

Сравнение с детонационным методом синтеза алмазов показало, что физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере. Предполагалось, что достигаемые при ГД кавитации давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза (НА) из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода. При этом, контролируемое добавление бор/фосфор-содержащих газов или жидкостей, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза легированных нано гетероструктур углерода.

Принципиальная схема первой экспериментальной установки, использованной Э.М. Галимовым для воспроизведения гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях с возможностью создания большого скачка внешнего давления приведена на рисунке 2. Исходную жидкость помещали в камеру (2). В камеры (1) и (4) закладывали пороховой артиллерийский заряд (ПАД), зажигание которого позволяло резко смещать поршни (q), выталкивая рабочую жидкость из одной камеры (2) в другую (3). Давление во всех камерах установки фиксировали датчики давления (ДД). При быстром движении углеводородной жидкости по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формировались кавитационные полости, которые затем сжимались в рабочей камере (3) при инициируемом резком скачке давления. Скачок давления в ударной волне, достигающий значений 80-90 МПа, обеспечивал близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков, в ходе которого

давление внутри значительно усиливалось. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров, в кавитационных полостях синтезировалась твердая углеродная фаза, которая затем подвергалась специальной химической процедуре очистки и концентрации.

На малой установке был проведен ряд экспериментов с химически чистыми жилкостями разной молекулярной структуры: бензол (С₆Н₆) (Воропаев и др., 2011), толуол (C₆H₅CH₃) (Воропаев и др., 2012) и смеси этанол—анилин ($C_2H_5OH + C_6H_5NH_2$ 3%) (Воропаев и др., 2014). Во всех случаях были получены НА различных размеров: 20–30 нм (бензол), 10-15 нм (толуол), 5-10 нм (этанол-анилин). Преимуществом бензола является наилучшее соотношение углерода и водорода, но это вещество повышенного класса опасности и работать с ним в промышленных условиях было бы проблематично. Преимушеством толуола является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что могло обеспечить больше структурных элементов (затравок) для алмазной кристаллической решетки и, тем самым, больший выход синтезируемых наночастиц. Наименьшие по размеру НА были получены из смеси этанол-анилин, что подчеркивает особенности формирования зародыша НА из молекулярных фрагментов, а не из пара атомарного углерода.

Весь полученный материал был исследован на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН Арониным А.С. (табл. 1). На рис. 3 и 4 приведены фотографии образцов и электронные дифрактограммы кавитационных наноалмазов, полученных из химически чистого бензола, толуола и смеси этанол-анилин.

Расшифровка электронных дифрактограмм показала наличие линий, запрещенных в алмазной решетке (пространственная группа Fd3m), но разрешенных для ГЦК решетки (пространственная группа Fm3m). Запрещенные линии соответствуют отражениям от плоскостей (200) и (240)



Рис. 3. РЭМ-изображения кавитационных алмазов, полученных их бензола (а); толуола (б); смеси этанол + анилин (в).

алмазной ГЦК решетки с постоянной a = 3.563 А: они обозначены звездочкой на рис. 4 и в табл. 1.

Данные кристаллической решетки частиц, синтезированных при ГД кавитации, приведены в табл. 1.

Для получения Рамановских (КР) спектров образцов был использован спектрометр Renishaw InVia Reflex с длиной волны лазера 785 нм, ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова (рис. 5).

Было показано, что наночастицы углерода, полученные на малой экспериментальной установке высокого давления, представляют собой агломераты размером около 10–20 нм со следующими особенностями (Воропаев и др., 2014): 1. Анализ КР спектров образцов полученных из бензола показал характерный пик в интервале 1330—1350 см⁻¹, который указывает на наличие графитовой "шубы" вокруг кристаллических алмазных ядер. Также, заметен пик 1462 см⁻¹, который типичен для ультрадисперсного кристаллического графита, а также деформированных давлением сложных фуллеренов. По-видимому, это продукты меньшего сжатия кавитационных полостей, при которых не достигаются значения давления и температуры, характерные для области термодинамической стабильности алмазной фазы.

2. Анализ КР спектров образов полученных из толуола показывает сдвиг характерного пика с 1332 до 1311 см⁻¹ и сдвиг G-линии с 1590 до 1667 см⁻¹,

	Стандарт		Экспериментал	іьная установка MI	ТУ им. Н.Э. Баумана
номер линии	плоскость <i>hkl</i> , индекс Миллера	ГЦК решетка алмаз, Å	кавитационный алмаз, бензол, Å	кавитационный алмаз, толуол, Å	кавитационный алмаз, этанол—анилин, Å
1	111	2.06	2.06	2.06	2.06
2	200*	(1.783)	1.79	1.85	1.74-1.78
3	220	1.261	1.26	1.26	1.25-1.28
4	311	1.0754	1.08	1.076	1.08-1.11
5	222	1.0297	-	—	—
6	331	0.8182	0.821	0.814	-
7	240*	(0.7976)	—	—	-
8	422	0.7281	-	—	—
9	115	0.6864	_	_	_

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм

Примечания. Нормировка к плоскости 111; "-" - линии не обнаружены.



Рис. 4. Электронограммы, полученные на просвечивающем электронном микроскопе для алмазов, полученных из бензола (а); толуола (б); смеси этанол–анилин (в).



Рис. 5. КР спектр алмазов, полученных из толуола.

что является известным размерным эффектом, типичным для кристаллитов размером 3-5 нм. Также, заметны пики 596 и 891 см⁻¹ нетипичные для "чистых" нанокристаллических графита и алмаза и, по видимому, либо являются следствием композитной ГЦК-структуры, либо свидетельствуют о сильной деформации решетки. Пики 1435 и 1465 см⁻¹ типичны для ультрадисперсного кристаллического нанографита, а также деформированных давлением сложных фуллеренов. По-видимому, это продукты меньшего сжатия кавитационных полостей, при которых не достигаются значения давления и температуры, характерные для области термодинамической стабильности алмазной фазы.

3. Анализ КР спектров образов полученных из смеси этанол—анилин показывает сдвиг характерной "алмазной" D-линии с 1332 до 1325 см⁻¹, что является известным размерным эффектом, типичным для кристаллитов размером 3–5 нм. Пики 1338 и 1349 см⁻¹ обусловлены колебательными модами нанографита. Они связаны с краевыми эффектами и указывают на нарушение кристаллической структуры. Детальное исследование КР спектров молекул C₆₀ и C₇₀ было выполнено в работе (Bethune et al., 1990), где спектральное разре-

шение составляло 9 см⁻¹. Для фуллеренов известно, что основная полоса в КР спектре С₆₀ расположена на частоте 1460-1470 см⁻¹ и соответствует тангенциальной моде колебания пятигранника молекулы. Узкий пик, положение и интенсивность этой полосы указывает на то, что фуллерен C_{60} состоит из углерода в sp²-состоянии, а также на высокую однородность этой структуры. Напротив, в КР спектре С₇₀ и более сложных фуллеренов присутствует большое число полос в интервале от 1420 до 1460 см⁻¹, обусловленных неэквивалентностью различных атомов углерода и снижением симметрии молекулы. Для С70 в угольной пыли. нанесенной на вольфрамовую фольгу, характерными линиями являются 1568, 1232, 1185, 1062 и 260 см⁻¹. Таким образом, по результатам анализа полученных КР спектров можно с уверенностью предположить, что линии 1234, 1418, 1444, 1452 и 1558 см⁻¹, соответствуют смеси из сложных фуллеренов С70, С78 и С84, уцелевших после химической очистки продуктов синтеза

На электронных дифрактограммах кавитационных алмазных наночастиц, присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (240). Была выдвинуто предположение о сушествовании внешней оболочки с гранецентрированной кристаллической решеткой (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза a = 3.57 Å (Hirai, Kondo, 1991). Сам способ синтеза, предполагающий использование углеродсодержащих органических жидкостей, открывал новые возможности управления размером и внутренней структурой получаемых наноалмазов за счет вариации молекулярной структуры исходного соединения. Особый интерес вызвала возможность получения примесных центров окраски в наноалмазах, в частности. из-за их уникальных квантовых свойств (Jelezko, 2006). Также, особенности спектров люминесценции дефектов алмазной кристаллической решетки азот-вакансия (N-V) и кремний-вакансия (Si-V) позволили бы использовать такие наночастицы в качестве маркеров для целей биомедицинской диагностики.

2-й этап, 2009-2020 гг. К сожалению, малая экспериментальная ГД установка, изготовленная в МГТУ им. Н.Э. Баумана, имела некоторые недостатки: проведение экспериментов требовало аттестованного помещения для взрывных работ, использовались токсичные и канцерогенные углеводородные жидкости, не было возможности использовать непрерывный цикл синтеза. Для дальнейших исследований механизма ГД нуклеации требовались более детальные и точные эксперименты, сочетающие теоретическое и численное моделирование. Так, например, возможность варьирования условий сжатия кавитационных пузырьков, срока их существования и анализ образующихся углеродных наноструктур позволили бы точнее определить условия формирования наноалмазов.

Это привело к разработке в ГЕОХИ РАН, под руководством Э.М. Галимова, новой модифицированной установки кавитационного синтеза наноалмазов (УКНА) с целью приближения метода к промышленной технологии синтеза наночастиц, в которой был применен метод гидроудара по кавитационным пузырькам. Для этого, в первую очередь, потребовалось добиться непрерывного цикла и обеспечить скачок внешнего давления, достаточный для адиабатического коллапса кавитационных пузырьков. Принципиальная схема установки УКНА представлена на рис. 6.

Были проведены серии экспериментов с 3% раствором изопропилового спирта (ИПС, C_2H_8O 3%) в дистиллированной воде, которые показали наличие алмазной структуры в некоторых полученных наночастицах при кавитации (Душенко и др., 2016).

Полученный материал был исследован на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН А.С. Арониным (табл. 2). Принцип действия микроскопа основан на формировании пучка электронов с энергией до 100 кэВ для непосредственного просвечивания объекта измерений. В качестве объектов, прозрачных для электронов с такой энергией, могут исследоваться ультратонкие срезы, напыленные в вакууме реплики, нанесенные на прозрачную для электронов подложку наночастицы и др. Система магнитных линз микроскопа формирует электронно-микроскопическое изображение объекта проходящими электронами (рис. 7).

Контраст на изображении, т.е. его неравномерная освещенность, возникает из-за того, что рассеяние проходящих электронов зависит от массы атомов просвечиваемого вещества, а также, в случае просвечивания кристаллического вещества, и от ориентации кристаллографических осей относительно электронного луча микроскопа. Соответствующие неоднородности объекта становятся видимыми на электронномикроскопическом изображении благодаря тому, что электроны, рассеянные на большие углы, задерживаются апертурной диафрагмой и не участвуют в формировании окончательного изображения (рис. 8).

Расшифровка электронных дифрактограмм частиц, синтезированных из ИПС, показала наличие у части из них кристаллической алмазной решетки: данные приведены в табл. 2.

При сопоставлении результатов обработки линий электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний для частиц наноалмаза для всех случаев наблюдается хорошее соот-



Рис. 6. Принципиальная схема УКНА.



Рис. 7. Изображение продуктов синтеза: наноалмазы, полученные из H_2O (дистилят) + C_2H_8O 3% (ИПС) (увеличение ×100000, размер частиц 3–5 нм).

ветствие. Но были обнаружены и "лишние" линии, 200 hkl и 240 hkl (образец № 52, рис. 8а), соответствующие межплоскостному расстоянию 1.78 и 0.7976 А. Эти линии запрещены для решетки алмаза (пространственная группа Fd3m), но разрешены для ГЦК решетки (пространственная группа Fm3m). Запрешенные линии соответствуют отражениям от плоскостей (200) и (240) кубической решетки с той же постоянной, что и в решетки алмаза a = 2.563 А. Эти линии присутствуют на многих электронограммах кавитационных алмазов. Из анализа электронограмм различных образцов можно сделать вывод, что запрещенные линии более интенсивны в случае более крупных частиц (на электронограммах присутствуют точечные рефлексы), что подтверждает наличие смеси разных кристаллических фаз - обычной

Станд	арт	УКНА ГЕ	УКНА ГЕОХИ РАН						
плоскость	ГЦК решетка	Кавитационный алмаз, H ₂ O (дист) + C ₂ H ₈ O 3% (ИПС), .							
(hkl, индекс Миллера)	алмаз, Å	(a) №52	(б) №49						
111	2.06	2.06	2.06						
200*	(1.783)	1.782	_						
220	1.261	1.21	1.256						
311	1.0754	_	1.06						
222	1.0297	1.04	_						
331	0.8182	_	0.81						
240*	(0.7976)	0.79	_						
422	0.7281	0.744	0.724						
115	0.6864	0.692	_						

Таблица 2. Межплоскостные расстояния в Å, рассчитанные по результатам обработки электронограмм.

Примечания. Нормировка к плоскости (111), "—" — линии не обнаружены. Звездочкой обозначены линии, запрещенные в алмазной решетке.



Рис. 8. Электронограммы частиц, полученных из изопропилового спирта.

алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода. Из табл. 2 также видно, что в основном параметры линий (образец № 49, рис. 8б) совпадают с табличными значениями для алмаза и не содержат запрещенных значений, что говорит о чисто алмазной структуре этого образца.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЧИСЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Численные исследования условий зародышеобразования при кавитации проводились для сжатия одиночного пузырька, где исследовались параметры его коллапса. Нульмерное моделирование сжатия одиночного парового пузырька показало, что требование на скачок внешнего давления в малой установке можно ослабить до значений порядка 10 МПа (Днестровский и др., 2011). Одномерное моделирование, с уточненным уравнением состояния бензола, понизило этот порог до 1-1.5 МПа (Днестровский и др., 2016). В этой работе решается система уравнений газовой динамики с учетом теплопроводности в двумерном цилиндрически симметричном приближении со сферической области с подвижной границей. Расчеты проводятся для бензола (С₆Н₆) с использованием широкодиапазонного уравнения состояния для сверхвысоких давлений и температур (Болотнова, 2007). Среда в пузырьке рассматривается как однофазная, состоящая из смеси молекул бензола (C_6H_6), атомарного углерода и водорода:

$$\varepsilon = \sum_{k} X_{k} \varepsilon_{k},$$
$$p = \sum_{k} p_{k}.$$

Уравнения состояния для каждого компонента записываются в форме Ми–Грюнайзена с учетом затрат тепловой энергии на диссоциацию:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k (\rho_k, T),$$

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

$$p_k = p_k(\rho_k, T),$$

где k = m, d соответственно молекулярный и диссоциированный бензол и введены концентрации X_k .

$$X_m + X_d = 1,$$

$$\rho_k = \rho X_k,$$

$$\frac{dX_m}{dt} = -KX_m,$$

здесь К – коэффициент диссоциации.

В качестве начальных значений задаются параметры пузырька непосредственно перед стадией прикладывания внешнего давления. Внешнее давление задается в жидкости и является параметром задачи: оно варьируется от 0.1 до 40 МПа. Начальное давление в пузырьке принималось 0.01 МПа, температура пара и жидкости около 300 К, начальный радиус пузырька 100 мкм, расчетная область 1 < r < 200 мкм. Расчеты показали, что при сжатии радиус пузырька достигает значений 5-7 мкм в зависимости от приложенного внешнего давления. Характерной особенностью схлопывания пузырька является наличие ударной волны (УВ). Скорость фронта УВ при скачке внешнего давления 1.5 МПа составляет примерно 4.5 км/с. Фазовый переход пар-жидкость при сжатии не реализуется: из-за быстрого роста температуры давление не достигает значений давления насыщенных паров. На фронте УВ происходит резкий скачок температуры и давления в закритическую область (для бензола $T_{\text{крит}} = 562 \text{ K}$). После прохождения фронта УВ температура и давление продолжают расти, однако в зону формирования алмаза вещество попадает только после отражения волны от внутренней расчетной границы. Как показано, для случая с перепадом внешнего давления $\Delta P = 1.5$ МПа через 1.2 нс после отражения УВ давление по всему объему пузырька составляет примерно 4–5 ГПа. Таким образом, весь объем пузырька оказывается в зоне





мости от размера пузырька в ходе коллапса для случая 9% раствора изопропилового спирта (ИПС) в воде при двух различных внешних давлениях (Днестровский и др., 2016).

формирования алмаза размером 5 нм в течение примерно 1 нс.

Получено, что при внешнем давлении больше 1 МПа при прохождении обратной УВ происходит практически полная диссоциация молекул бензола на атомы по всему объему пузырька. Этот процесс сдерживает рост температуры, которая при достижении внешним давлением 10 МПа еще не достигает температуры плавления алмаза, составляющей примерно 5000 К. При больших внешних давлениях, однако, температура достигает этот порог.

В работе (Днестровский и др., 2020) численно исследовались условия возникновения УВ в углеродосодержащих жидкостях и их водных растворах в нульмерной модели схлопывания одиночного пузырька. Критерием возникновения ударной волны являлось условие пересечения характеристик возмущений, распространяющихся от поверхности пузырька внутрь (Нигматулин, 2014). Если характеристики успевают пересечься внутри пузырька, т.е. параметр $\frac{\Delta R_{sh}}{R} < 1$ то возможно образование УВ. На рис. 9 показано изменение этого параметра в ходе сжатия парового пузырька, содержащего пары изопропилового спирта и воды в зависимости от его радиуса для разных внешних давлений. Видно, что этот параметр принимает наименьшее значение незадолго до остановки сжатия, что происходит в момент максимального ускорения стенки пузырька в сторону сжатия.

На рис. 10 показаны результаты по решению задачи схлопывания пузырька по указанной методике в чистых жидкостях при температуре 20°С и скачке внешнего давления 1 МПа.



Рис. 10. Параметр $\frac{\Delta R_{sh}}{R}$ возникновение УВ) в зависимости от размера пузырька в ходе коллапса в чистых углеводородных жидкостях: ударная волна возникает при $\frac{\Delta R_{sh}}{R} < 1$ (Днестровский и др., 2016).



Рис. 11. Условия возникновения ударной волны при скачке внешнего давления $\Delta P = 1$ МПа (закрашенные значки) и 1.5 МПа (полые значки) для концентрации водного раствора a^{l} этанола (квадраты), изопропила (кружки) и ацетонитрила (треугольники) в зависимости от температуры раствора.

Были проведены расчеты сжатия одиночного пузырька, содержащего смесь водяного пара и пара одного из растворенных углеводородных веществ: C_2H_5OH (этанол), C_2H_8O (изопропанол) и C_3H_2N (ацетонитрил). Результаты расчета условия образования ударной волны представлены на рис. 11: ударная волна возникает при превышении показанной на рисунке концентрации углеродсодержащего вещества. Повышение температуры жидкости вследствие увеличения начального давления пара p_0 приводит к необходимости Объемная доля пара



Рис. 12. Развитие кавитационного факела в сопле при разных рабочих режимах: вертикальный разрез, нижняя сторона – ось сопла с цилиндрической симметрией.

роста концентрации раствора. При повышении внешнего давления ΔP требуемая концентрация падает. Самая слабая концентрация раствора, которая обеспечивает формирование ударной волны, получается для ацетонитрила (C₃H₂N).

Из расчетов условий возникновения УВ были сделаны следующие выводы:

1. Условие для возникновения УВ перестает выполняться при уменьшении внешнего давления или увеличении температуры жидкости.

2. Для веществ с более высоким молекулярным весом легче обеспечить выполнение условия УВ, т.к. параметр относительного сжатия у них ниже.

Численные расчеты движения жидкости в гидродинамической установке УКНА (Днестровский и др., 2018) проводились для оптимизации параметров течения. Расчеты проводились в среде ANSYS гидродинамическим модулем CFX для подбора сопла с оптимальным кавитирующим профилем (рис. 12). Результаты расчетов привязывались к данным по давлению, полученным с датчиков. В частности было показано, что схлопывание пузырьков пара происходит под давлением выше 1 МПа, полученным за счет гидроудара. Отметим, что в работе УКНА одним из ключевых управляющих элементов является высокоскоростной запирающий клапан с пневмоприводом, позволяющий за доли секунды полностью перекрыть поток жидкости и обеспечить скачок давления, известный из работ Жуковского Н.Е. как гидроудар (Жуковский, 1898).

Другим важным элементом является профилированный канал, где происходит кавитация. Ниже приведен пример расчетов структуры кави-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

тационного факела, где указаны доли возникающего пара в объемных процентах, при различных скоростях потока рабочей жидкости (Днестровский и др., 2018). Хорошо заметна "паразитная" область возле боковой стеки сопла с высоким содержанием пара (более 80 об. %), в которой режим схлопывания одиночных пузырьков сильно затруднен. В этой области пузырьки объединяются, формируя единый газопаровой пузырь, ГД удары по которому приводят к частичному разрушению стенок сопла.

В итоге, по результатам численного моделирования процессов движения растворов углеродсодержащих жидкостей были определены такие важные параметры ГД кавитации как оптимальная температура для разрыва жидкости, скорости потока и распределение давления в нем, форма сужения и оптимальная структура кавитационного факела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идея Э.М. Галимова о важной роли ГД кавитации для формирования новых минеральных фаз при движении природных флюидов, изначально обоснованная теоретически, была подтверждена экспериментальными и детальными теоретическими исследованиями. Из ряда углеводородных жидкостей (бензол, толуол, смесь этанола и анилина) с помощью кавитации были синтезированы такие нанофазы углерода как алмаз, графит и сложные фуллерены. При этом был обнаружен неожиданный эффект — рост ГЦК-углерода на поверхности алмазного кристалла. Это позволило лучше понять механизмы зародышеобразования алмазной фазы и построить улучшенную модель формирования новых минеральных фаз в целом. Также, была подтверждена нуклеация алмазной фазы при ГД кавитации в водном растворе, содержащем изопропиловый спирт. Такая возможность изначально была не очевидна из-за неизбежного добавления кислорода при разложении молекул воды в газопаровую среду пузырька. Как известно, микрокристаллический алмаз практически мгновенно сгорает при температуре выше 700°С, для наноалмаза этот порог мог быть существенно ниже.

Мантийные флюиды в зависимости от температуры, давления и окислительно-восстановительных условий состоят в основном из воды и углекислого газа с добавлением CO, CH₄ и H₂ (Луканин и др., 2020). Сейсмологические измерения показывают, что примерно 70% землетрясений происходит на глубине до 100 км и около 3% на глубинах до 700 км (Жарков, 2012). Как правило, причиной землетрясений является деформация блоков литосферы при их контакте и относительном движении. По достижении критической величины сдвиговых напряжений происходит разрыв сплошности среды, развитие трещины, выделение флюида при разгрузке давления и закрытие трещины по исчерпании накопленной энергии деформации. Происходящий при этом коллапс газовых пузырей, содержащих CH₄, CO и CO₂, мог приводить к формированию различных кристаллических и аморфных форм углерода с последующей кристаллизацией алмаза в соответствии с его фазовой Р-Т диаграммой.

При кристаллизации изотопный состав алмаза определялся изотопным составом газа-прекурсора, например, фракционированием изотопов C^{13}/C^{12} в системе $CH_4 - C_{\Sigma CO-C-CO_2}$. В активных геотектонических зонах данный процесс мог происходить последовательно много раз, на разных глубинах и с различным содержанием флюидов. Известно, например, что на некоторых кимберлитовых полях Якутии встречаются одновременно алмазы различного изотопного состава, габитуса, окраски и др. (Галимов, 1984). Модель ГД кавитации Э.М. Галимова позволяет объяснить и этот природный феномен (Галимов, 1985).

Авторы благодарят чл.-корр. РАН Ф. В. Каминского за просмотр статьи и критические замечания, которые позволили улучшить изложение результатов. Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 19-05-00554).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болотнова Р.Х. (2007) Расширенное уравнение состояния бензола. *Труды Института механики*. Уфа, УНЦ РАН. 113-120.

Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Елисеев А.А., Зевакин Е.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М. (2011) Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии. ДАН. **440**(3), 326-330.

Воропаев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Аронин А.С., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Скоробогатский В.Н., Елисеев А.А., Спиваков Б.Я., Галимов Э.М. (2012) Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации. ДАН. **446**(4), 388-392.

Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Елисеев А.А., Пономарева Е.А., Душенко Н.В., Галимов Э.М. (2014) Экспериментальное изучение процессов образования наноалмазов и фуллеренов при кавитации в смеси этанол анилин. ДАН. **459**(2), 162-167.

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Елисеев А.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М. (2014) Фотолюминесценция легированных азотом наноалмазов кавитационного синтеза. *ДАН*. **459**(6), 685-590.

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Аронин А.С., Шкинев В.М., Галимов Э.М. (2015) Исследование возможности допирования азотом и кремнием кавитационных наноалмазов. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 7, 158-164.

Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. (1973) Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа. *Геохимия*. (3), 416-425.

Галимов Э.М. (1974) Кавитация как механизм синтеза природных алмазов. Известия АН СССР. Серия геолосическая. 1, 22-37.

Галимов Э.М. (1984) Вариации изотопного состава алмазов и их связь с условиями алмазообразования. *Геохимия*. (8), 1091-1118.

Галимов Э.М. (1985) Некоторые доказательства реальности кавитационного синтеза алмазов в природе. *Геохимия*. (4), 456-471.

Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страздовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Буков И.В., Баринов А.Ю. (2004) Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации. *ДАН*. **395**(2), 187-191.

Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М. (2016) Кавитационный синтез наноформ углерода гидроударом. Известия высших учебных заведения. Серия: Химия и химическая технология. **59**(9), 80-85.

Днестровский А.Ю., Воропаев С.А., Пономарева Е.А. (2011) Моделирование условий образования алмаза при кавитации в бензоле. *ДАН*. **436**(5), 11-14.

Днестровский А.Ю., Воропаев С.А., Забродина Е.А. (2016) Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле. *ДАН*. **469**(5), 21-25.

Днестровский А.Ю., Душенко Н.В., Воропаев С.А. (2018) Двухфазное течение в установке для получения

кавитационных алмазов. Инженерно-физический журнал. 91(6), 32-37.

Днестровский А.Ю., Воропаев С.А., Душенко Н.В., Наймушин С.Г., Галимов Э.М. (2020) Условия возникновения ударной волны при кавитации в углеродсодержащих растворах. *ДАН*. **490**(1), 24-28.

Жарков В. Н. (2012) Физика земных недр. М.: Изд. Наука и образование, 386 с.

Жуковский Н.Е. (1898) *О гидравлическом ударе в водопроводных трубах*. М.: Изд. Московского Университета, 134 с.

Луканин О.А., Цехоня Т.И., Колташев В.В., Кононкова Н.Н. (2020) Влияние С–О–Н летучих компонентов на распределение Ni, Со и Р между силикатным расплавом и жидким металлическим сплавом при 4 ГПа, 1550°С. *Геохимия*. **65**(6), 548-565.

Lukanin O.A., Tsekhonya T.I., Koltashev V.V. and Kononkova N.N. (2020) Influence of C–O–H Volatiles on Ni, Co, and P Partition between Silicate Melt and Liquid Metal Fe Alloy at 4 GPa, 1550°C. *Geochem.Int.* **58**(6), 670-686. Нигматулин Р.И., Аганин А.А., Топорков Д.Ю., Ильгамов М.А. (2014) Образование сходящихся ударных волн в пузырьке при его сжатии. *ДАН*. **458**(3), 282-286 Федосеев Д.В., Галимов Э.М., Варнин В.П., Прохоров В.С., Дерягин Б.В. (1971) Фракционирование изотопов углерода при физико-химическом синтезе алмаза из газа. *ДАН СССР*. **201**(5), 1149-1158.

Bethune D.S. (1990) The vibrational Raman spectra of purified solid films of C_{60} and C_{70} . *Chem. Phys. Let.* 174, 219. Galimov E.M. (1973) Possibility of natural diamond syn-

thesis under conditions of cavitation, occurring in a fastmoving magnetic melt. *Nature*. **243**, 389.

Galimov E.M. (2001) Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **55**, 1697.

H. Hirai, K. Kondo. (1991) A New Crystalline Form of Carbon under Shock Compression. *Proc. Japan Acad.* **67** (Ser. B), 22.

Jelezko. F. (2006) Single defect centres in diamond. *Phys. Stat. Solid. A.* **203**, 3207.

ГЕОХИМИЯ СУПЕРКРУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ ФЕНОСКАНДИИ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2021 г. Л. Н. Когарко*

ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: kogarko@geokhi.ru Поступила в редакцию 10.05.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 18.05.2021 г.

Впервые обобщены материалы по геохимии трех суперкрупных редкометальных месторождений Восточной Феноскандии. На примере лопаритовых, эвдиалитовых и апатитовых руд Кольского полуострова показано, что необходимым условием формирования магматического месторождения должна быть ранняя насыщенность щелочной магмы в отношение рудной фазы. Важным фактором должна быть активная конвекция в магматической камере, которая вызывает сортировку по размерам минеральных фаз, что приводит к генезису магматических месторождений. Спектры редкоземельных металлов апатитовых, лопаритовых и эвдиалитовых руд не имеют европиевой аномалии, это показывает, что в процессе дифференциации первичных магм не было фракционирования плагиоклаза, который обладает высоким коэффициентом распределения европия. Состав первичной магмы этих месторождений близок к оливиновым меланефелинитам.

Ключевые слова: апатитовые, лопаритовые, эвдиалитовые руды, Ловозерское суперкрупное редкометальное месторождение, Хибинские апатитовые месторождения DOI: 10.31857/S0016752521110042

Разработка геохимических критериев рудоносности природных магм является одной из важнейших задач современной геохимии. Поиск, разведка и, в дальнейшем, оценка запасов магматического рудного сырья тесно связаны с выяснением генезиса месторождений, а также вероятностью аккумуляции рудных минеральных фаз в период формирования рудоносных тел и горизонтов. Настоящая работа посвящена выяснению условий, благоприятных для возникновения магматических месторождений кумулятивного типа, и разработке критериев рудоносности щелочных магм, дифференциация которых привела к формированию суперкрупных редкометальных месторождений.

Среди магматических формаций мира щелочные породы характеризуются исключительной продуктивностью. С ними связаны крупнейшие месторождения фосфора, редких литофильных элементов, таких как цирконий, ниобий, редкие земли, стронций, уран, торий, алюминий. Потребление редких элементов в индустриальноразвитых странах непрерывно растет; в этой связи щелочные формации можно рассматривать как сырье будущего – сырье XXI века.

Особый интерес представляют формации агпаитовых нефелиновых сиенитов, к которым приурочены суперкрупные месторождения апатита, лопарита и эвдиалита (восточная Феноскандия, Кольский полуостров (рис. 1), Южная Африка, Бразилия, Гренландия). С гигантскими Ловозерской (рис. 2) и Хибинской интрузиями связаны редкометальные лопаритовые, эвдиалитовые и апатитовые руды, которые в настоящее время активно разрабатываются. Эти месторождения всегда привлекали внимание многих исследователей.

Эрик Михайлович Галимов также проявлял большой интерес к уникальным месторождениям Кольского полуострова. Его изотопные исследования углеводородных газов Ловозерского редкометального месторождения впервые показали их неорганическую природу. Изотопный состав углерода Ловозерских газов варьирует в пределах $\delta^{13}C = -0.32...-1.28$. И близок к графитному углероду мантии, который находится в тех же пределах, что и углерод углистых хондритов ($\delta^{13}C = 0.37-0.57$) (Галимов, Петерсилье, 1967). Наши более поздние исследования (Kogarko et al., 2009) показали, что источниками апатитовых, лопаритовых и эвдиалитовых руд является метасоматизированная мантия.



Рис. 1. Геологическая карта Кольского региона м-ба 1 : 500000 (ред. Митрофанова, 2001).

ГЕНЕЗИС АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ХИБИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Крупнейшим апатитовым месторождением мира, связанным с щелочными породами, являются Хибинские апатито-нефелиновые руды (рис. 2, 3) Кольского полуострова. В едином суперкрупном Хибинском месторождении выделяют ряд отдельных рудопроявлений (рис 2). Структура и геология месторождения показаны на рис. 2. Месторождение образует ийолит-уртитовую дугу (рис. 2), в основании которой залегает крупное тело массивных уртитов, на 85-90% состоящее из нефелина. Выше по разрезу увеличивается количество апатита и пироксена (рис. 3), образуя сетчатые, линзовидные руды. Еще выше по разрезу количество апатита возрастает, образуются полосчатые и сахаровидные руды богатые апатитом. Наши данные (Kramm, Kogarko, 1994) показали, что возраст пород и всех руд Хибинского массива аналогичен Ловозерской интрузии, а также лопаритовым и эвдиалитовым рудам — 370 Ma (Kogarko et al., 2009).

Около 900 зерен апатита были проанализированы из различных месторождений Хибинского массива. Пробы были проанализированы в Институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН, Москва, а также в Минералогическом отделе Британского музея с помощью микроанализатора с электронным зондом САМЕСА SX 100 (САМЕСА) и САМЕСА 50. Все стандарты получены из Смитсоновского института. Анализ микроэлементов проводился в университете Франкфурта и институте Макса Планка в Майнце с использованием Thermo Element 2 ICPMS (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA).

Средние содержания редких элементов были получены для 4 месторождений Хибинского массива (Kogarko, 2018). Хибинский апатит содержит исключительно высокие содержания SrO (в среднем 4.5 мас. %), Которые заметно варьирую в пределах 0.16—9.8 мас. % в разных месторождениях. Концентрация Sr в апатитах значительно выше содержания в исходном магматическом расплаве. (Зак и др., 1972). Апатит обладает высоким потенциалом редких земель в среднем 8900ррм с резким преобладанием легких редких земель (рис. 4). Мы исследовали состав апатита в вертикальном разрезе месторождения Расвумчорр. (глубина до 600 м). Несмотря на различия в концентрации Sr



Рис. 2. Геологическая карта Хибинского массива обобщена по карте МГРЭ ПГО "Севзапгеология" (В. П. Павлов) [Арзамасцев и др., 2008] ■– Титанит – апатитовые месторождения: 1 – Валепакх; 2 – Партемчорр; 3 – Куелпорр; 4 – снежный цирк; 5 – Кукисвумчорр; 6 – Юкспорр; 7 – апатитовый цирк; 8 – Расвумчорр; 9 – Эвеслогчорр; 10 – Коашва; 11 – Вуонемиок; 12 – Неркпакк; 13-Олений Ручей (Kalashnikov et al., 2016).

в апатитах на одном уровне, наблюдается увеличение содержаний Sr и P3M в апатите в вертикальном разрезе (рис. 5).

Одной из проблем которая активно обсуждалась в литературе, какой главный процесс был ответственным за формирование апатитовых руд.

Выдвигались идеи магматического, гидротермального и метасоматического генезиса апатитовых руд Хибин. Мы провели исследования микровключений в около 500 зернах апатитов различных руд. Микровключения обычно различных размеров и содержат главным образом кристаллы пироксена, нефелина, калиевого полевого шпата. Кроме породообразующих минералов были обнаружены содалиты, титанит, амфибол титаномагнетит (рис. 6). Подобные включения гомогенизируются в алюмосиликатный расплав при температуре 700–1050°С. Эти данные однозначно говорят о магматическом генезисе апатитовых руд Хибинских месторождений. Результаты геологической съемки и детальные результаты бурения также подтверждают магматическую природу апатитовых месторождений (Зак и др., 1972). Микрозондовый анализ закаленных гомогенизированных включений показал, что алюмосиликатный расплав содержал около 2 мас. % Р₂O₅



Рис. 3. Разрез месторождения апатитов Кукисвумчорр (Зак и др., 1972).



Рис. 4. Спектры редкоземельных металлов и редких элементов в апатитах Хибинских местророждений, лопаритах и эвдиалитах Ловозерского редкометального месторождения.

(Kogarko, 1996), эта величина близка к средней для всего апатито-нефелинового месторождения (Зак и др., 1972).

Фазовые равновесия апатитсодержащих иолитуритовых пород Хибин можно рассмотреть в рамках системы NaAlSiO₄—CaMgSi₂O₆—Ca₅ (PO₄) 3F (рис. 7) (Kogarko, 1996). Средний состав апатитовой интрузии проектируется в поле нефелина. Из расплава такого состава нефелин кристаллизуется первым. Апатит и нефелин будут выделяться при дальнейшем падении температуры. Апатит, нефелин и пироксен завершают кристаллизацию среднего состава апатитовой интрузии, которая повидимому имела исходный состав апатито-нефелиновой рудной фазы Хибинского массива. Последовательность кристаллизации минералов в экспериментальных исследованиях находится в согласии с петрографическими наблюдениями порядка кристаллизации пород).

Около 10-15% нефелина кристаллизуется до достижения нефелиновой апатит-пироксеновый

КОГАРКО



Рис. 5. Распределение Sr и La в вертикальном разрезе скважины месторождения Расвумчорр.

котектики, формируя подстилающий массивный уртит. Следует отметить, что поле существования двух жидкостей — фосфатной и алюмосиликатной отделен от среднего состава апатитовой интрузии температурным барьером. Это свидетельствует о том, что модель формирования апатитовых руд в результате несмесимости фосфатной и алюмосиликатной жидкости (Marakushev, Suk 1993; Елисеев, 1937) не является реалистичной. Кроме того, температура плавления мономинеральной апатитовой руды очень высокая и составляет около 1500°С.

Как было показано рядом авторов (Busa et al., 2002; Cawthorn, 1996; Tegner et al., 2006; Kogarko et al., 1986), конвективный режим должен существовать при мощности магматической камеры не менее 10м. Выведеннные уравнения конвективного перемешивания в магматическом очаге показывают, что наибольшее влияние на распределение минеральных частиц оказывает их размер; а не плотность (Bartlet, 1969). Нефелин (3-5 мм) и минеральные частицы крупнее нефелина оседают на дно магматической камеры, образуя нижний мощный слой (массивный уртит), в то время как более мелкие частицы - апатита (размером несколько десятых мм) не оседают, а вместе с жидкостью поднимаются в верхние зоны апатитовой интрузии формируя богатые сахаровидные апатитовые руды. Очень важным является наличие сортировки минералов (Kogarko, 1996; Arzamastsev et al., 2001), в рудах и массивных уртитах, что свидетельствует о том, что механизм накопления минералов и образование апатитовых руд явилось результатом гравитационной дифференциации в условиях конвективного движения. При образовании массивных уртитов очень небольшие кристаллы апатита были захвачены интерстициальным расплавом. В шлифе массивного подстилающего уртита (рис. 8) видна значительная разница в размерах этих минералов на ранних стадиях кристаллизации. Таким образом, активная конвекция в магматической камере неизбежно приведет к разделению минералов, обладающих максимальной разницей размеров.

Апатит будет всплывать образуя руду, а нефелин погружаться на дно магматической камеры формируя массивный уртит-руду на алюминий. Композиционная эволюция Хибинского апатита в вертикальном разрезе интрузии (рис. 5) отражает первичные процессы фракционирования в щелочной магме, которая эволюционирует на месте от нижней зоны к вершине магматической камеры в результате магматической конвекции, в сочетании с осаждением минералов с различной скоростью оседания. Важным фактором является насыщенность исходной магмы апатитом (концентрация насыщения – $2\% P_2O_5$)



Рис. 6. Фотография микровключения в апатите сахаровидной руды X110, без анализатора. (Включение содержит нефелин, пироксен, калиевый полевой шпат, содалит, магнетит).



Рис. 7. Фазовые соотношения в системе NaAlSiO₄—CaMgSi₂O₆—Ca₅(PO₄)₃F при 1 атм. давление (Kogarko, 1977). Cg – сагледіеіte, Ne – нефелиновых, Ol – оливин, Me – мелелит, Di – диопсид, Ap – Апатит, в Sph – силикофосфат, $L_1 + L_2$ – две несмешивающихся жидкости, \bullet – средний состав Апатит-нефелиновой интрузии.

Наши данные свидетельствуют о том, что основным механизмом формирования апатит-нефелиновых руд было оседание крупных кристаллов нефелина в нижней части, в то время как очень маленькие кристаллы апатита в виде суспензии в конвективной магме вместе с расплавом концентрировались в верхней части магматической камеры.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛОПАРИТОВЫХ РУД

Суперкрупное месторождение лопарита (рис. 9) связано с Ловозерской интрузией (Кольский полуостров).

Ловозерский массив (625 км²) (рис. 10) представляет собой плутон, сформированный тремя интрузивными фазами: 1 фаза – среднезернистые нефелиновые и гидронозеановые сиениты, 2 – Дифференцированный комплекс (2 фаза) уртитов-фойяитов-луявритов, 3 фаза – эвдиалитовые луявриты, с которыми связаны эвдиалитовые руды, залегающие в самых верхних зонах Ловозерского месторождения. Лопаритовые руды приурочены к отдельным горизонтам Дифференцированного комплекса. Лопаритовые руды связаны в



Рис. 8. Фотография шлифа массивного уртита. Мелкие кристаллы апатита в интерстиции между крупными кристаллами нефелина. X120, без анализатора.



Рис. 9. Фото лопарита без анализатора Х 45.



Рис. 10. Геологическая карта Ловозерского массива (Герасимовский и др., 1966).

основном с уртитовыми горизонтами. Рудные горизонты, обогащенные лопаритом, прослеживаются до глубин 2700 м. (расстояние от нижнего контакта – 800 м) Дифференцированного комплекса (11). Ниже по разрезу лопарит встречается как акцессорный минерал.

В течении последних лет мы детально исследовали минералогию и геохимию щелочных пород наиболее глубинных, не выходящих на поверхность Дифференцированного комплекса Ловозерского массива (скважины 904, 905 и др.). Проведенные работы (до глубин 2200–2300 м общего разреза Ловозерского массива) выявили целый ряд особенностей строения и минерального состава этой интрузии. Наиболее интересным является смена форм выделения лопарита в вертикаль-

Комплекс	Зона	Гдубина, м	Разрез	Минералы, горные породы
Комплекс эвдиалитовые луявриты		450		Нефелин, микроклин, эгирин, арфведсонит, эвдиалит, лейкократовые, мезократовые, меланократовые, эвдиалитовые луявриты. Акцессорные минералы: лампрофилит, пирохлор, содалит, лопарит.
	Верхняя зона	400		Нефелин, микроклин, эгирин, арфведсонит, эвдиалит, рудные лопаритовые уртиты. Акцессорные минералы: лопарит, эвдлиалит, лампрофилит, мурманит.
й комплекс	Средняя зона	600		Нефелин, микроклин, эгирин, арфведсонит, эвдиалит. Акцессорные минералы: лампрофилит, апатит, эвдлиалит, мурманит-ломоносовит, мозандритовая группа, лопарит.
Дифференцированны	Нижняя зона	450		Нефелин, микроклин, эгирин, арфведсонит, рудные лопаритовые уртиты и луявриты. Акцессорные минералы: лоренсинит, ильменит, апатит, содалит, титанит, лампрофилит, лопарит.
	Самая нижняя зона	800		Нефелин, К—Nа полевой шпат, диопсид, арфведсонит. Акцессорные минералы: апатиты, титанит, мозандритовая группа, нозеан, ильменит, паракельдишит, лопариты.

Рис. 11. Вертикальный разрез Ловозерского месторождения.

ном разрезе Дифференцированного комплекса. В наиболее глубинной зоне массива лопарит образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям (рис. 13), в то время как с глубины (800 м от нижнего контакта) лопарит становится хорошо оформленным, идиоморфным (рис. 12). Смена

форм выделения лопарита определяется временем кристаллизации этого минерала. Как было показано нами (2) и другими авторами (3) формирование расслоенных интрузий часто происходит снизу-вверх в результате оседания минералов в процессе кристаллизации и конвективного пере-



Рис. 12. Фотография шлифа лопаритовой руды X120 без анализатора.

мешивания. Интерстициальный характер лопарита в самой нижней зоне Ловозерской интрузии свидетельствует о том, что исходная магма дифференцированного комплекса Ловозерского массива не была насыщена в отношении лопарита. В этой части интрузии лопарит выделялся на более поздних стадиях, насыщение расплава в отношении лопарита достигалось после формирования каркаса из породообразующих минералов в небольших объемах интерстициальной жидкости, когда конвекция отсутствует и сегрегация лопарита в рудные горизонты затруднена. В следствии этого самая нижняя зона Ловозерской интрузии (ниже 800 м) не рудоносна на лопарит. Этот минерал рассеивается, не образуя рудных скоплений.

После формирования около одной трети дифференцированного комплекса состав расплава становился насыщенным в отношении лопарита, так как редкие земли, ниобий и титан накапливались в процессе эволюции щелочной магмы и кристаллизация лопарита начиналась на ранних стадиях, определяя идиоморфизм этого минерала. Ранняя кристаллизация лопарита явилась причиной его переноса в большом объеме конвектирующего расплава и сегрегации в отдельных горизонтах в результате процессов гравитационно-конвективной дифференциации. Интересно отметить, что смена форм выделения лопарита (800 м от нижнего контакта) совпадает с появлением рудных лопаритовых горизонтов-самый нижний рудный горизонт располагается на глубине 1325 м от верхнего контакта дифференцированного комплекса и 800-от нижнего.

На основании приведенных фактов можно заключить, что смена форм выделения лопарита (и времени его кристаллизации) представляет собой геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкоэлементное сырье (ниобий, тантал, редкие земли).

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат ранний идиоморфный (кумулятивный) лопарит.



Рис. 13. Фотография ксеноморфного лопарита X110 без анализатора. Лопарит интерстициальный (лопарит – коричневый).



Рис. 14. Распределение REE₂O₃, Nb₂O₅, SrO, ThO₂, Ce₂O₃, Ce/Nd в вертикальном разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского месторождения.

Нами было проанализировано методом ICPMS около 600 зерен лопарита из зоны кристаллизации идиоморфного лопарита. С глубины 800 м от нижнего контакта. Стратиграфически вверх по разрезу интрузии кумулусный лопарит обогащается Sr, Nb, Ta, Th (рис. 14, табл. 1) (Kogarko et al., 2002) и обедняется Ca, Fe, Ti, суммарно REE. Это основной тренд эволюции кумулусного лопарита в Ловозерском месторождении, наблюдаемый на 1600 м интрузии. Таким образом наиболее перспективны лопариты на редкие земли располагаются в нижней зоне, а стронций, ниобий, натрий, радиоактивные элементы накапливавются в лопаритах верхних зон Ловозерской интрузии.

Кумулусный лопарит является основным минералом-хозяином для REE в Ловозерской щелочной магме, особенно в дифференцированном комплексе. Коэффициент распределения REE, Sr, Nb, Ta, Th в равновесии лопарит-щелочной расплав составляет 22, 6, 100–150, 80, 85, 133 (Kogarko et al., 2002).

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат ранний идиоморфный (кумулятивный) лопарит. Самая нижняя зона Ловозерской интрузии (около 800 м) не перспективна на лопаритовое редкометальное сырье.

Таким образом необходимым условием появления магматических редкометальных месторождений кумулятивного типа является ранняя котектическая насыщенность расплава в отноше-

Таблица 1. Средний состав лопарита Ловозерского месторождения.

Na ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	SrO	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd_2O_3	Sm ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂	Сумма
8.73	4.75	40.9	0.29	1.17	< 0.02	6.61	0.39	9.1	19.65	1.76	4.53	0.24	0.51	0.44	0.25	99.33

Эгирин

Рис. 15. Кристалл эвдиалита из рудной зоны ×30.

нии рудного минерала. В этом случае отмечается идиоморфизм рудных минералов. Если концентрация рудного компонента значительно ниже котектической, то кристаллизация рудного минерала будет осуществляться на поздних стадиях формирования пород в малом объеме интерстициального расплава, когда явления конвектиногравитационной дифференциации и сегрегации минеральных фаз затруднены, что приведет к рассеиванию рудных компонентов в виде ксеноморфных выделений акцессорных минералов. Принцип ранней котектической насыщенности магмы в отношении рудного минерала как необходимое условие возникновения магматических руд кумулятивного типа может быть распространен на формации ультраосновных и основных формаций. Процессы гравитации и конвективного перемешивания, сопряженные с накоплением магматического осадка на дне интрузии и химической эволюцией щелочного расплава являются главными механизмами формирования магматических руд.

Условия формирования эвдиалитового оруденения Ловозерского месторождения и критерии поисков руд, редких земель циркония и гафния.

Вторым суперкрупным редкометальным месторождением Ловозерского массива являются эвдиалитовые руды —ценнейший источник тяжелых редких земель, циркония и гафния (рис. 4, 15, табл. 2). Кроме того, эвдиалитовое месторождение является комплексным и руды содержат помимо редких земель, циркония и гафния также марганец, ниобий, скандий, радиоактивные металлы и др.

Эвдиалитовые луявриты отличаются наиболее высоким $K_{\rm arm} - 1.50$ и максимальным содержанием $ZrO_2 - 1.36$ мас. %, а также ярко выраженным агпаитовым парагенезисом минералов, особенно в верхних горизонтах (мурманит-ломоносовит, лампрофиллит, рамзаит, ловозерит). Эвдиалит в этих породах становится главным породообразующим минералом. Рудные горизонты, обогащенные эвлиалитом, располагаются в верхней зоне эвдиалитового комплекса, представленного эвдиалитовыми луявритами. В самой верхней зоне в виде линз и слоев, развиты редкометальные руды-эвдиалититы, состоящие на 85-90% из эвдиалита. Таким образом, в верхней зоне эвдиалитовой интрузии содержание эвдиалита значительно возрастает, в следствии этого вся верхняя часть 3 интрузивной фазы представляет собой руду на комплексное редкометальное сырье.

Мы детально исследовали минералогию и геохимию агпаитовых щелочных пород в вертикальном разрезе Ловозерского массива, особое внимание было уделено формам выделения и составу эвдиалита. Проведенные работы (до глубин 2500—2700 м общего разреза Ловозерского массива) выявили целый ряд особенностей строения и минерального состава этой интрузии.

Наиболее интересным является смена минеральных парагенезисов в вертикальном разрезе. Набор породообразующих минералов – нефелин, калиевый полевой шпат и эгирин не меняется, в то время как высокощелочные агпаитовые акцессорные минералы верхней части разреза — эвдиалит и лампрофиллит — заменяютя в более глубинных частях интрузии менее щелочными, близкими к миаскитовым ассоциациями (сфен. мозандритовая группа минералов и ширкон) в наиболее глубинных, не выходящих на поверхность зонах дифференцированного комплекса Ловозерского месторождения (скважины 904, 905 и др.). В этой части разреза эвдиалит отсутствует. На этих глубинах главными минералами-концентраторами циркония являются циркон и ловенит. При движении вверх по разрезу появляются циркониевые минералы-катаплеит, келдышит и по нашим предварительным данным армстронгит. С глубины порядка 2100 м в ассоциации нефелин-калиевый полевой шпат-эгирин появляется эвдиалит в ассоциации с паракелдышитом и минералами ло-

Table 2. Средний состав эвдиалита Ловозерского месторождения

Na ₂ O	SiO ₂	CaO	Cl	ZrO ₂	HfO ₂	TiO ₂	MnO	FeO	SrO	Nb_2O_5	Y_2O_3	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd_2O_3	Сумма
16.24	49.49	8.28	1.43	14.28	0.3	0.63	1.86	3.42	0.83	0.76	0.69	0.36	0.71	0.43	99.71



Рис. 16. Эволюция форм кристаллизации эвдиалита в процессе дифференциации высокощелочной магмы Ловозерского месторождения.

венитовой группы. Во всем интервале глубин, дифференцированного комплекса, начиная с 2100 м эвдиалит кристаллизуется на позднемагматическом этапе, он образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям породообразующих минералов-нефелина, калиевого полевого шпата, эгирина и амфимбола (рис. 16). В верх по разрезу (на глубинах порядка 400 м) – в самых нижних зонах третьей интрузивной фазы, эвдиалит становится ранним минералом, образует хорошо оформленные, идиоморфные кристаллы (рис. 16). Формы выделения эвдиалита по идиоморфизму не отличаются от нефелина, полевого шпата, амфибола и эгирина, что указывает на их одновременную кристаллизацию на раннемагматической стадии. Таким образом петрографические исследования показали, что смена форм выделения главного минерала концентратора циркония — эвдиалита определяется временем кристаллизации этого минерала.

Интерстициальный характер эвдиалита во всем разрезе дифференцированного комплекса Ловозерской интрузии свидетельствует о том, что исходная магма не была насыщена в отношении эвдиалита и этот минерал рассеивался, не образуя скоплений. В целом на основании соотношений объемов дифференцированного и эвдиалитового комплексов, можно заключить, что только после кристаллизации около 85% всей интрузии, состав остаточного расплава становился насыщенным в отношение эвдиалита и этот минерал становится ликвидусной минеральной фазой. Как ликвидусный минерал эвдиалит выделялся на ранних этапах одновременно с главными породообразующими минералами – нефелином, эгирином, амфиболом и калиевым полевым шпатом. Наши экспериментальные данные фазовых равновесий в системе эвдиалит-нефелин (Когарко, Романчев, 1986) показали, что концентрация ZrO_2 в расплаве, насыщенном в отношении эвдиалита, составляет 1.5%. Близкая величина — 1.4% ZrO_2 была получена при анализе сгомогенизированного включения из рудного эвдиалита (рис. 17) (Когарко, Романчев, 1986).

Среднее содержание ZrO_2 в породах дифференцированного комплекса составляет 0.29% Учитывая эту величину и концентрацию насыщения щелочного расплава в отношении эвдиалита – 1.5% ZrO_2 , получаем очень близкую величину массы закристаллизовавшегося магматического осадка – 81% выделившегося перед насыщением расплава эвдиалитом. На основании приведенных фактов можно заключить, что смена форм выделения эвдиалита (и времени его кристаллизации) представляет собой геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкоэлементное сырье (цирконий, гафний тяжелые ред-кие земли).

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат идиоморфный (кумулятивный) эвдиалит. Дифференцированный комплекс Ловозерской интрузии (около 2300 м) не перспективен на этот тип редкометального сырья. Хибинский щелочной комплекс, содержащий только поздний интерстициальный эвдиалит также не перспективен на эвдиалитовое оруденение. Крупное эвдиалитовое месторождение в Гренландии-Илимауссак характеризуется чередованием горизонтов, состоящих из ранних идиоморфных эвдиалитов и породообразующих минералов.

Интересной особенностью Ловозерского эвдиалита является высокая концентрация тяжелых редких земель (рис. 4). Это определяет высокую



Рис. 17. Микровключение в рудном эвдиалите. Микровключение содержит энигматит, нефелин, пироксен, лампрофиллитамфибол. Температура гомогенизации 1050°C в алюмосиликатный расплав. Содержание ZrO₂ в закаленном стекле – 1.4%.

ценность эвдиалитовых руд, так как группа Y редких земель заметно дороже Се группы редкоземельных металлов. Учитывая многие миллионы тон нефелиновых сиенитов эвдиалитоносного комплекса и практически линейный тренд редкоземельных спектров для эвдиалита можно сделать вывод о чрезвычайной ценности эвдиалитового месторождения Ловозерского массива.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВЫХ РУД

Проведенные нами детальные исследования состава эвдиалитовых зерен эвдиалитовых руд показали, что многие кристаллы представляют собой слипшиеся мелкие выделения, иногда со следами поломки (рис. 18). Это связано, по всей вероятности, с всплыванием более мелких кристаллов в верхние части магматической камеры в результате конвективного перемешивания. В кристаллических скоплениях происходит поломка отдельных кристаллов. Исследование порфировидных эвдиалитовых луявритов, которые являются результатом быстрой закалки и содержат много мелких эвдиалитов (рис. 19) по размерам близким к наиболее ранним кристаллам. Размер подобных кристаллов составляет сотые мм даже слабое конвективное перемешивание будет вызывать всплывание очень мелких и нано-размерных частиц в верхние зоны магматический камеры.

Дальнейшая перекристаллизация будет приводить к росту кристаллов эвдиалитовой руды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные детальные геолого-геохимические исследования суперкрупных редкометальных месторождений Кольского полуострова (Хибинские апатито-нефелиновые руды, лопаритовые и эвдиалитовые месторождения Ловозерского мас-



Рис. 18. Фотография в отраженных электронах, кристалла эвдиалита из рудного эвдиалита состоящего из мелких частично-поломанных кристаллов эвдиалита (увеличение ×20).


Рис. 19. Фотография в отраженных электронов шлифа порфировидного эвдиалитового луяврита. Светлые кристаллы представлены эвдиалитами. Серые игольчатые кристаллы-пироксены. Темные области представлены нефелинами и калиевыми полевыми шпатами.

сива) позволили разработать геохимические молели их формирования и установить условия возникновения магматических руд. Лопаритовые месторождения формируются в процессе эволюции щелочной магмы. После кристаллизации около 30% ловозерской интрузии исходная магма становится насыщенной в отношении лопарита, который становится ранней идиоморфной хорошо оформленной минеральной фазой. Лопарит, активно участвует в процессах конвективного перемешивания, в результате которого формируются рудные лопаритовые горизонты. Лопарит как более тяжелая фаза по сравнению с породообразующими минералами концентрируется в нижней зоне ритмично повторяющихся горизонтов. В нерудной нижней зоне лопарит кристаллизуется на поздних стадиях образует ксеноморфные выделения и рассеивается не концентрируясь в отдельных горизонтах.

Механизм формирования эвдиалитовых руд также тесно связан с насыщением щелочной магмы рудным минералом. Нижняя часть Ловозерской интрузии (Дифференцированный комплекс) не насыщена в отношении эвдиалита и эвдиалит кристаллизуется на поздних стадиях в виде интерстициальных выделений. И только в 400 м от верхнего контакта эвдиалит становится ранним минералом, идиоморфным, хорошо оформленным и именно с этой зоной связано формирование эвдиалитовых руд.

Таким образом изменение форм кристаллизации рудных минералов является прогнозным критерием рудоносности щелочных пород. Интересной особенностью эвдиалитового месторождения является концентрация кристаллов эвдиалита в самых верхних частях Ловозерского месторождения. Мы полагаем, что в условиях активной конвекции самые мелкие кристаллы эвдиалита не тонут, а всплывали в верхние зоны, формируя эвдиалитовую практически мономинеральную руду.

Аналогичный процесс формирования мономинеральной апатитовой руды, по всей вероятности, также было следствием конвективной активности, которая вызвала всплывание мелких зерен апатита и оседание крупных кристаллов нефелина, в результате чего возник массивный уртит и богатая апатитовая руда. Исходный состав апатитоносной интрузии был насыщен апатитом. Это подтверждается экспериментальными данными системы апатит-нефелин-диопсид и исследованиями микровключений.

Таким образом необходимым условием формирования магматического месторождения должна быть ранняя котектическая насыщенность щелочной магмы в отношение рудной фазы. Вторым важным фактором должна быть активная конвекция в магматической камере, которая вызывает сортировку по размерам минеральных фаз, что приводит к генезису магматических месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 (Соглашение № 750-15-2020-802) "Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Яковенчук В.Н., Пахомовский Ю.А., Иванюк Г.Ю. (2008) Хибины и Ловозеро шелочные Массивы: Геология и уникальное оруденение; 33 экскурсия ИГС, 47; геологический институт Российской академии наук Изд-во Апатиты, Россия.

Галимов Э.М., Петерсилье И.А. (1967) Об изотопном составе углерода, углеводородных газов и CO₂, содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского и Иллимауссакского массивов. Докл. АН СССР. **176**(4), 914-917.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Саприкина Т.В., Балашов Ю.А. (1966) *Гео*химия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука. 398 с.

Елисеев Н.А. (1937) Хибинские апатитовые месторождения. Записки Всерос. минерал. о-ва. LXVI(3), с. 491-516.

Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В., Арманд А.Л., Михеичев А.С., Петерсилье И.А. (1972) Шелочной Хибинский массив. Л.: Недра. 176 с.

Когарко Л.Н., Романчев Б.П. (1986) Геохимический критерий рудоносности щелочных магм. *Геохимия* **10**, 1423-1430.

Митрофанов Ф.П. (2001) Геологическая карта Кольского полуострова. Масштаб 1 : 2000000. 2001 г. Редактор Ф.П. Митрофанов / Министерство природных ресурсов России. Комитет природных ресурсов по Мурманской области / Российская академия наук. Геологический институт КНЦ РАН.

Arzamastsev A.A., Bea F., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Montero P. (2001) Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian Journal of Earth Sciences*, **3**, 1-32.

Bartlett R.W. (1969) Magma convection, temperature distribution and differentiation. *An. J. Sci.* **267**, 1067-82.

Busa T., Clochiatti R., Cristofolini R. (2002) The role of apatite fractionation and REE distribution in alkaline rocks from Mt. Etna, Sicily. *Mineralogy and Petrology* **74**, 95-114. Cawthorn R.G. (1996) Layering intrusions. Developments in Petrology. Amsterdam–Lausanne–New York–Oxford– Shannon–Tokyo, Elsevier Science B.V. All rights reserved., 531, ISBN Hardbound 0 444 81768 9.

Kalashnikov A.O., Konopleva N.G., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. (2016) Rare Earth Deposits of the Murmansk. Region, Russia—A Review. *Soc. Econ. Geol. Inc. Econ. Geol.* **111**, 1529–1559.

Kogarko L.N. (1977) General regularities of differentiation of magmas oversaturated with alkalis. *Geochem. Int.* **14** (14), 9-25.

Kogarko L.N. (1996) Geochemical Models of Supergiant Apatite and Rare Metal. Deposits Related to Alkaline Magmatism. *Geochem. Int.* **33**(4), 129-149.

Kogarko L.N. (2018) Chemical composition and petrogenetic implications of apatite in the Khibina apatite- nepheline deposits (Kola Peninsula). *Minerals* **8**, 532.

Kogarko L.N., Krigman L.D., Krot T.V., Ignatenko K.I. (1986) Influence of chemical composition of magmatic melt on the solubility of P_2O_5 . *Geochemistry International* **10**, 138.

Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. (2009) Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Mineralogy and Petrology* **98**, 197-208.

Kogarko L.N., Williams C.T., Wooley A.R. (2002) Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogy and Petrology* **74**, 1-24.

Kramm U., Kogarko L.N. (1994) Nd and Sr isotope signatures of the Khibiny and Lovozero agpaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia. *Lithos*, **32**, 225-242.

Marakushev A.A.; Suk, N.I. (1993) Experimental modeling of the Khibiny layered nepheline-syenite massif to clarify the genesis of apatite deposits. *Russ. J. Earth Sci.* **330**, 241-244.

Tegner C., Cawthorn G., Kruger J. (2006) Cyclicity in the Main and Upper Zones of the Bushveld Complex, South Africa: Crystallization from a Zoned Magma Sheet. *J.Petrology* **47**, 2257-2279.

МЕХАНИЗМ ЭВОЛЮЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ (В СВЕТЕ ТЕОРИИ АКАДЕМИКА Э.М. ГАЛИМОВА)

© 2021 г. Т.И.Моисеенко*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

> Поступила в редакцию 17.03.2020 г. После доработки 20.03.2021 г. Принята к публикации 22.03.2021 г.

Рассматривается универсальность концепции Э.М. Галимова в объяснении механизма эволюции биологических систем. Показано, что концепция позволяет дать объяснение не только зарождению жизни в первично абиогенном мире, но и биологическому развитию в системах надорганизменного уровня организации живого – в экосистемах и биосфере в целом. Дается понимание общих закономерности формирования экосистем и приводятся ключевые характеристики их стабильности, при которых система минимизирует рассеяние энергии. Приводятся воззрения Э.М. Галимова на эволюцию современного мира, как фазу вовлечения в упорядочение огромных масс вещества, не принадлежащих собственно к органическому миру.

Ключевые слова: эволюционное упорядочение, феномен жизни, энтропия, экосистемы, биосфера **DOI:** 10.31857/S001675252111008X

ВВЕДЕНИЕ

Э.М. Галимов в 2001 г. публикует первое издание монографии "Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции", которая посвящена одной из наиболее фундаментальных проблем естествознания – проблеме происхождения жизни и законам эволюции. В книге формируется представление о возможных путях зарождения жизни на планете и ее развития, управляющими механизмами которых являются законы неравновесной термодинамики. Его работа еще два раза была переиздана и вызывала большой интерес у научного мира. После публикации концепции возникновения жизни А.И. Опарина (1959), работа Э.М. Галимова была наиболее яркая и научно доказательная работа, дающая понимание возможных путей зарождения жизни и возникновения генетического кода.

Генетический код рассматривается как опосредованный автокатализ полипептидов через нуклеотидные последовательности и показывает, что действенным соединением, которое обладает уникальными свойством осуществлять функцию соответствия между структурными формами нуклеиновых оснований и структурными формами аминокислот является *t*-PHK (Галимов, 2008). Он отмечает, что концепция эволюционного упорядочения позволяет рассматривать в одинаковом ключе не только механизм зарождения жизни, но и собственно биологическое развитие — эволюцию.

Наиболее очевидный и яркий феномен жизни состоит в высокой плотности упорядочения живого вещества и последовательном возрастании упорядочения в ходе эволюции. Эволюционное упорядочение обеспечивается сочетанием производства низкоэнтропийного продукта и процессов итерации (Галимов, 2005, 2008).

Э.М. Галимов (2008) показывает, что дарвинская теория не объясняет полностью эволюционный процесс, он пишет: "дарвинизм правильная теория, но в силу ряда причин, является недостаточной для объяснения происхождения жизни и ее эволюционного усложнения" (с. 28). Формулирует 6 ключевых принципов эволюции, с позиций которых объясняет движущую силу эволюции. "В основе биологической эволюции лежит механизм естественного упорядочения. Источником упорядочения являются диспропорционирование энтропии в сопряженных процессах". "Эволюция упорядочения обеспечивается сочетанием производства низкоэнтропийного продукта с итеративным его воспроизводством Упорядочение может осуществляться на микроскопическом уровне. Процесс репликации выводит микроскопическое упорядочение на макроскопический уровень" (с. 78). Мерой упорядочения он считает функциональное соответствие, а не фенотипическую полезность. В работе подчеркивается значимая роль в эволюции комбинаторного видообразования, горизонтального переноса генов в "генном резервуаре биосферы". Он подчеркивает, что "биологическая эволюция представляет сочетание восходящей ветви, связанной с усложнением и упорядочением и нисходящей, которая характеризует процессы, ведущие к адаптации и видовому разнообразию, равновесие является аттрактором" (с. 197).

Следует отметить, что использование энергетического критерия для объяснения основных тенденций в эволюции биосферы было предпринято и в ряде других предшествующих работ (Хильми, 1966; Завадский, 1959; Шварц, 1980; Колчинский, 1990; Ervin, 1991). Важнейшая термодинамическая характеристика организмов, экосистем и биосферы в целом – состояние низкой энтропии, т.е. способность создавать и поддерживать высокую степень упорядоченности вещества (Пригожин, Стенгерс, 2008). В этой работе мы приведем примеры. которые подтверждают универсальность концепции упорядочения вещества Э.М. Галимова (2005, 2008) и рассмотрим на примере экосистем развитие к их устойчивому стабильному состоянию в открытых неравновесных системах, каковыми являются экосистемы и биосфера в целом.

ЕСТЕСТВЕННОЕ УПРОРЯДОЧИВАНИЕ ЭКОСИСТЕМ

Известно, что в ходе эволюции биосферы была выработана оптимальная организация, связанная с особенностями использования ассимилированной энергии на различных уровнях жизни (Шварц, 1980; Stearns, 1992). В работе Ю. Одума (1986) обоснована общая закономерность сукцессий экосистем, которые в своем развитии проходят ряд стадий, достигающих устойчивую стадию своего состояния в данных условиях. При развитии экосистем характерен целый ряд общих закономерностей развития: постепенное увеличение видового разнообразия, смена доминирующих видов, усложнение цепей питания, увеличение в сообществах доли видов с длительными циклами развития, усиление взаимовыгодных связей в биоценозах и т.д. Структура экосистемы формируется под влиянием адаптации организмов к условиям конкретной среды и максимальному использованию энергетических ресурсов в экологических нишах. Эволюция реализуется через экологические взаимоотношения, в которые вступают все организмы, а ее механизмы – те же самые, которые постоянно поддерживают упорядоченность структуры и функционирования экологических систем" (Гиляров, 2003).

Стабильность (стационарность) есть функция устойчивости экосистемы к действию дестабилизирующего фактора, будь то природные катаклизмы или стрессовые условия, каковым является загрязнение окружающей среды. Стабильность может характеризоваться как структурная (поддержание основной структуры при изменении функции), так и функциональная (сохранение основных функций в измененной структуре) (Алимов, 1994). На примере загрязняемых заливов крупных озер были рассмотрены основные модификации водных экосистем при прохождении их через критическое состояние в период сильного загрязнения и восстановительной сукцессии при сокращении загрязнения. Было показано, что система приобрела новые свойства стабильности и возврата к прежним характеристикам не произойдет (Moiseenko, Sharov, 2019). В последующей работе были рассмотрены модификации экосистем в условиях загрязнения, их эволюция объясняется в свете теории Э.М. Галимова (Моисеенко, 2020).

Э.М. Галимов (2008), анализирую феномен жизни, вводит следующие определения: живые системы - это итеративные стационарные системы необратимых процессов, протекающих в области соотношений сил и потоков энергии. Стационарность живых систем обеспечивается минимумом производства энтропии. Система стремиться организовываться таким образом, чтобы в ней возникли необратимые процессы линейной передачи энергии, которые препятствовали нарастанию энтропии и свели это нарастание к минимуму. Устойчивость биологических систем обусловлена их существенной линейностью, способностью к воспроизводству и тем, что они являются не просто сложными, а представлены подсистемными множествами. Рассмотрим, в какой степени эти положения (необходимые условия стабильности) могут дать понимание механизмов устойчивого функционирования экосистем.

Соотношения сил и потоков энергии. В природных условиях, если приход энергии в экосистему равен расходу с учетом рассеяния, то состояние экосистемы остается стабильным во времени. Приток вещества и энергии (в виде биогенных и органических веществ, солнечной радиации, характерной для региона) постоянен в сезонных циклах. Образование продукции (Р) в пределах годовых флуктуаций, уравновешено тратами на дыхание (R), т.е. $P/R \approx 1$. Биодоступные формы биогенных элементов и веществ утилизированы в экосистеме, поступающие извне – потребляются, избыток - выводится путем захоронения или стока. Если приход превышает расход, система приспосабливается за счет возрастания численности организмов, обеспечивающих экосистеме более полное использование энергии. Это может выглядеть как усложнение. Наконец, если возникает дефицит поступающей энергии (расход превышает приход), то система упрощается (Одум, 1986; Алимов, 2000).

Необратимость и сопряжение процессов осуществляется путем восходящих (от продуцентов к консументам 1, 2, 3.... і-го порядков) и нисходящих (редуцентами) потоков передачи энергии и вещества, т.е. выполняется важное условие стационарности – осуществляется путем последовательности передачи энергии внутри открытых систем, каковыми являются экосистемы (от одних подсистем к другим), при котором диссипация энергии минимальна. Процессы продукции и деструкции вещества в подсистемах (организмы, сообщества) протекают сопряжено таким образом, что продукция одной подсистемы является ресурсом для другой, формируя упорядоченную структуру. Вместе с тем Э.М. Галимов (2008) отмечал, в биологических системах всегда присутствуют элементы нелинейности и обратимости в подсистемах или на отдельных отрезках времени, не изменяя общий ход необратимости в циклах "жизни".

Функциональное соответствие, как одно из условий стационарности, достигается таким количеством видов и особенностями их функционирования в трофической структуре экосистемы, которые минимизируют рассеивание энергии (как в восходящих, так и нисходящих линиях передачи энергии в пищевых цепях). Разнообразие каждой из подсистем (сообществ) будет определяться функциональным соответствием видов как внутри, так и между видами, так и внутри сообществ: продуценты-консументы, хищникжертва, хозяин-паразит и др.

Итеративность процессов. Воспроизводство членов (индивидуумов разных видов) в сообществах определяет итеративность всего сообщества. Итеративность (воспроизводство) энергозатратный механизм. Э. Пьянка (1998) сформулировал теорию о стратегиях жизненного цикла видов (особей) в стабильных и изменчивых условиях. В постоянно действующих стабильных условиях в подсистемах преимущество для выживания получают крупные долгоживущие виды с редким циклом воспроизводства (К-стратеги), которым требуется больше энергии на поддержание метаболизма и обеспечение роста, накопления резервов для относительно редкого цикла воспроизводства. В изменчивых условиях с успехом выживают более мелкие формы (*r*-стратеги) с частой сменой поколений (Pianka, 1970). Воспроизводство – энергозатратный механизм, поэтому долгоживущие вилы с более редким циклом воспроизводства (итеративности) минимизируют в той или иной степени рассеяние энергии. При условиях действия деструктивного (стрессового) фактора, например, токсичного загрязнения, преимущество для выживания получают более мелкие формы. Данное явление в деталях рассмотрено на примере изменчивости экосистем озер северо-запада в период загрязнения и восстановительной сукцессии (Moiseenko, Sharov, 2019).

Низкая энтропийность. Структурная сложность экосистем определяется таким образом, чтобы минимизировать потери (рассеяние) энергии при передаче из одной подсистемы в другую. Она зависит от ряда природных абиотических факторов, таких как климат, ландшафтные характеристики и др., которые определяют приток энергии в экосистему и ее отвод. Более сложно организованные экосистемы формируются в условиях высокого потока энергии и вешества. поэтому биоразнообразие закономерно возрастает от северных к более южным широтам, где потоки энергии возрастают. Биоразнообразие и увеличение количества сопряженных процессов обеспечивает снижение диссипации энергии и приводит к формированию наиболее низкоэнтропийной системы, как основного признака стабильности.

А.Ф. Алимов (2000) измеряемыми параметрами стабильности сообщества или экосистемы в конкретных регионах предлагает принимать пределы варьирования их характеристик, не выходящих за рамки среднего уровня годовых флуктуаций, сложившихся в ходе эволюции и свойственных данной системе. По мнению Э.М. Галимова (2008) — аттрактором стабильного состояния является состояние системы с минимальным рассеянием энергии и минимумом производства энтропии (рис. 1).

ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ К САМООРГАНИЗАЦИИ

"Стационарные системы обладают высокой устойчивостью и гибкостью, пока выполнены два обязательных условия стационарности: постоянство притока энергии и обмена веществом. Нарушение этих условий закрывает путь формирования низкоэнтропийных структур и система гибнет" (Галимов, 2008, с. 221). Термин "гибель" может быть применен к процессам, происходящим на молекулярном, клеточном и организменном уровнях, на экосистемном – протекают процессы дезорганизации.

Когда деструктивный фактор, каковым является любой стрессовый фактор, включая природные и антропогенные катаклизмы, воздействует на экосистему, нарушается ее целостность и стабильность, увеличивается диссипация энергии. Преобразования в природе развиваются сложными путями в постоянном взаимодействии процессов различной направленности — изменчивости и поддержания стабильности.

И. Одум (1986) сформулировал концепцию "энергетических субсидий", под которой понимает всякий источник энергии, увеличивающий ту долю энергии, которая может пойти на продук-



Рис. 1. Схема развития экосистемы к устойчивому состоянию и признаки ее стабильного ее состояния.

цию. К ним он относит умеренный поток органических и биогенных веществ в экосистему, однако, высокий и нерегулярный их приток он рассматривает как фактор стресса. Токсичное загрязнение только как фактор стресса, приводящий к усиленной диссипации энергии и деградации экосистемы. Феномен дополнительного неупорядоченного рассеяния энергии экосистемы в критическом состоянии (при ее реорганизации или деградации) в современной экологии получил статус "закона" (Шварц, 1980; Одум, 1986; Колчинский, 1990; Алимов, 2000). С позиций энергетического критерия под воздействием деструктивного фактора происходит реорганизация экосистемы, нарушаются пути передачи энергии в трофической структуре и увеличивается энтропия.

Приведем основные признаки критического состояния экосистем (или на стадии развития), как высоко энтропийной (хаотичной) системы, которая эволюционирует в новое состояние. В условиях действия деструктивного фактора (будь то поток загрязнения, неумеренное изъятие продукции, вырубка или пожары в лесах) снижается биоразнообразие за счет уничтожения отдельных видов, возрастных когорт или наиболее чувствительных к действию загрязнения видов. Относительно высокая численность некоторых устойчивых видов поддерживается большим количеством энергии, которая поступает в экосистемы извне и не используется в разбалансированной экосистеме и/или высвобождается вследствие разрушенных путей ее передачи в исходной исторически сложившейся экосистеме (Moiseenko, Sharov, 2019). Таким образом происходит нарушение сбалансированности потоков вещества и энергии.

Среди видов близкой толерантности преимущества в конкуренции получают мелкие формы (*r*-стратеги) с более быстрой частотой воспроизводства и сменой поколений (Pianka, 1970). Долгоживущие виды К-стратегии более уязвимы к действию стрессовых условий (например, токсичных агентов), поскольку вероятность физиологических нарушений на протяжении более продолжительного периода их жизни высокая (Большаков, Моисеенко, 2009). Вследствие появления мелких форм с коротким жизненным циклом в каждой из подсистем происходит ускорение итеративности всей системы.

На фоне снижения количества чувствительных видов или снижения их обилия в экосистеме возрастает численность нескольких эврибионтных видов, т.е. происходит резкое увеличение их доминантности (Моисеенко, 2011). С одной стороны, вследствие элиминации наиболее чувствительных видов снижается конкуренция, с другой – способные выживать эврибионтные виды получают больше энергетических субсидий и имеют преимущества для роста и размножения. Это в свою очередь ведет к упрощению разнообразия системы и "разрывам" путей передачи энергии и ее диссипация.

Структурные перестройки, связанные с действием деструктивного фактора приводят к возникновению новой сети взаимодействий между компонентами. При вторжении новых единиц, если они успешно приживаются и размножаются в достаточном количестве, то вся система перестраивается на новый режим функционирования (Пригожин, Стенгерс, 2008), что мы наблюдаем на примере экосистем в критическом состоянии, например, в экосистемах озер северных регионов (Moiseenko, Sharov, 2019).

Снижение неупорядоченного рассеяния энергии может достигаться не только за счет усложнения структуры, но и ускорения оборота биомассы, которое обеспечивается короткоцикловыми и более мелкими видами (или особями одного вида). Признаки критического состояния экосистем (в стадии усиления диссипации энергии) носят одновременно черты противодействия хаосу и нарастания энтропии, поэтому могут рассматриваться в качестве адаптивной стадии реорганизации экосистемы, стремящейся к упорядочению вещества. Уменьшение размеров членов сообщества (доминирование мелких форм устойчивых видов) и частая их итерация, которые наблюдаются в загрязняемых условиях, обеспечивают более эффективную утилизацию энергии, поступающей в виде энергетических субсидий или высвобождающуюся вследствие нарушения ее передачи в трофической структуре экосистемы. Переход через критическое состояние (точку или последовательность точек бифуркации) приводит к необратимой изменчивости экосистем, как показано в работе Т.И. Моисеенко (2020).

Критическое состояние под влиянием дезорганизующего фактора запускает механизм упорядочения вещества, аттрактором которого является минимизация диссипации энергии. Во многих случаях довольно сложно провести черту между понятиями "хаос" и "порядок". Система может эволюционировать, то приближаясь, то удаляясь от равновесного состояния. Неравновесность движущая сила эволюции (или необратимых преобразований) которая приводит к изменению потоков энергии при стремлении к равновесию эволюционирующих открытых систем. Необратимость существует на всех уровнях, однонаправлена во времени и играет конструктивную роль в формировании новой структуры (Галимов, 2008).

ЭВОЛЮЦИЯ СОВРЕМЕННОГО МИРА

Загрязнение окружающей среды предоставило уникальную модель наблюдать эволюцию в действии (Бигон и др., 1998). Галимов (2008) дает свое понимание о вступлении биосферы в фазу антропогенного мира. Он избегает термина "ноосфера" и характеризует современный период как фазу вовлечения в упорядочивание огромных масс вещества, не принадлежащих собственно к органическому миру – загрязняющие отходы производства, влияние выбросов на климат, техногенные катастрофы и т.д. Антропогенно-обусловленные процессы способны оказывать влияние и на устойчивость биосферы в целом, невероятно ускоряя эволюционный процесс, создавая "эволюционные вихри" "К биосфере приложимы те же принципы эволюции, которые сформулированы в отношении эволюции жизни: это должна быть стационарная система, обеспеченная притоком энергии, возвращение которой в стационарное состояние после возмущающих событий должно порождать низкоэнтропийный продукт" (Галимов, 2008, с. 125). "В биосфере возникают внутренние процессы, масштаб кото-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

рых соизмерим с масштабами — пространственными, энергетическими, информационными, характеризующими биосферу в целом" (Галимов, 2008, с. 205).

В основе концепции биологического упорядочения – процесс, происходящий в стационарной системе в линейной области зависимости сил и потоков, при этом Э.М. Галимов (2008, с. 162) отмечает, что "линейность, как и равновесие является некой идеализацией. Высокая упорядоченность биологических систем есть результат выработанной эволюцией специфической структуры взаимодействий. Наряду с процессами упорядочения всегда протекают в той или иной степени процессы дезинтеграции". Если рассматривать биосферу как континуум экосистем на суше или на морских пространствах, то изменчивость будет представлять волны возмущения на том или ином отрезке, система в целом будет развиваться, балансируя между равновесием и нелинейностью при необратимом векторе эволюции.

В работе (Моисеенко, 2017) показаны масштабы нашего влияния на биогеохимические циклы. Активированные человеческой деятельностью потоки элементов и веществ вызывают развитие негативных процессов, изменяют биогеохимические циклы и приводят к эволюционным изменениям органического мира, как необратимого процесса. Изменения средообразующих факторов под воздействием загрязнения приводят к изменчивости индивидуумов, популяций и экосистем, которые развиваются по восходящей линии передачи энергии и информации, протекают в единстве и взаимосвязанности сквозь уровни организации живого. Регуляция может идти в обратном порядке.

Большая группа ученых (Rockstrom et al., 2009) проанализировала исторические эпохи кризисных состояний и предприняли попытку определить допустимые (граничные) нагрузки по ключевым антропогенным факторам, т.е. определить запас способности экосистем и биосферы "усваивать" антропогенно-индуцированные потоки элементов и вешеств. По мнению ученых, в настоящее время превышен порог допустимости концентраций СО₂ в целом на планете, который, растворяясь в воде, вызывает снижение насыщения вод арагонитом. Был обоснован критерий снижения насышения океанических вод арагонитом, как значение 350 ррту и ниже. Основываясь на обобщении обширной литературы Rockstrom et al. (2009) предсказали, что увеличение концентрации СО₂ выше этого критического значения в морской воде: из-за высокие значения в атмосфере могут привести к появлению следующих эффектов в целом на планете: произойдет перераспределение растительности на поверхности Земли и сдвиг фенологических фаз, соответственно, изменится облик окружающей среды, который сохранял относительную стабильность в течение голоцена, изменится населенность территорий; будет происходить оттаивание ледяного покрова и вечной мерзлоты. Обоснование критического порога допустимого повышения содержания СО₂ основывается на палеоклиматических данных и необходимости сохранности ледяного покрова Арктического океана, Антарктики, Гренландии и вечной мерзлоты Сибири. Доказано, что последние 50 млн лет относительно низкая концентрация СО₂ была основным охлаждающим фактором на планете, при концентрации более 450 ррту в прошлом (>100 млн лет назад) поверхность Земли была свободна от льда. С повышением парниковых газов связано изменение радиационного баланса, который по оценкам ученых превышен. Критически нарушен цикл азота, хотя резерв по фосфору имеет еще быть место.

Приведенные примеры свидетельствуют, что в "биосфере возникают внутренние процессы, масштаб которых соизмерим с масштабами – пространственными, энергетическими и информационными, характеризующие биосферу в целом", которые были обозначены в работе Э.М. Галимовым (2008, с. 205). Возможно ли восстановить нарушенные или человечеством преобразованные экосистемы до природных показателей и есть ли необходимость в этом? Мы показали в работах (Большаков, Моисеенко, 2009; Моисеенко, 2017, 2020; Моіseenko, Sharov, 2019), что после разрушающего действия загрязнения экосистемы не восстанавливаются, эволюционируют в новое состояние.

Дискуссионный вопрос поднимается рядом ученых - должны ли мы стремиться воссоздать природное состояние (Cairns, 2005; Palmer et al., 2005; Folk et al., 2006) и насколько это оправдано. Знание траектории сукцессий сообществ и экосистем в условиях увеличения и снижения антропогенного давления, позволяет предсказать будущие изменения и правильно направить практические усилия на ускорение процессов восстановления. Palmer et al. (2005) обосновывает основную цель восстановления — дизайн экологического восстановления должен учитывать имиджу природного объекта и быть направлен на поддержание основных показателей структуры и функций экосистемы, сохранения жизнеобеспечивающих условий на планете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория естественного эволюционного упорядочения вещества Э.М. Галимова объясняет механизм зарождения жизни и ее эволюционное развитие. Главное свойство живых организмов – выживать и воспроизводиться в пределах, которые обеспечиваются энергетическими ресурсами экологических ниш, определяют экологические законы поддержания стабильности экосистем и их преобразования в условиях дезорганизующего фактора (природные катаклизмы или антропогенное загрязнение) и находятся в соответствии с термодинамическими законами упорядочения вещества в живых системах.

Современный мир Э.М. Галимов (2008) характеризует как фазу вовлечения в упорядочения огромных масс вещества, не принадлежащих собственно к органическому миру - загрязняющие отходы производства, влияние выбросов на климат, техногенные катастрофы и т.д. В биосфере возникают локальные изменения на уровне отдельных экосистем или их континуума. Признаками критического состояния экосистем являются: увеличение энергетических затрат на поддержания биомассы; повышение роли поступающей извне энергии в экосистемы; ускорение оборота биогенных элементов; разрывы путей передачи энергии и вещества в трофической структуре; увеличение пропорции мелких форм (виды r-стратегии); снижение видового разнообразия и увеличение видовой доминантности, снижение биоразнообразия. При этом нарушается одно из главных условий стабильности – функциональное соответствие внутри подсистем, которое приводит к неупорядоченному рассеянию энергии.

В то же время "хаос" явление детерминистическое и в этом состоянии система стремится к минимизации рассеяния энергии, например, мелкие особи с коротким жизненным циклом обеспечивают более активное использованию поступающей извне энергии, частая итеративность которых (воспроизводство) поддерживает биомассу. Ускорение процессов итерации (воспроизводства) за счет мелких форм и видов является механизмом снижения энтропии. Исходя из экологической теории и термодинамических законов упорядочения энергии в биологических системах, ведущим механизмом стабильности вновь эволюционирующей экосистемы и биосферы в целом будут являться ее новые свойства, направленные на уменьшение диссипации энергии.

Бесспорно, огромные массы техногенных выбросов, вовлекаемые в биогеохимический круговорот, вырубка лесов и вовлечение земель в сельскохозяйственное использование меняют облик нашей Земли. Эволюционное развитие идет согласно законам упорядочения вещества и минимизации энтропии по траектории дальнейшей эволюции, поэтому возврата к прежним условиям невозможно, как предсказано теорией Э.М. Галимова. Адаптация к изменяющимся условиям должна быть направлена на поддержание основных показателей структуры и функций экосистем, удовлетворяющих потребности человека в продуктах питания, рекреации и эстетического потенциала. Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0137-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алимов А.Ф. (2020) Элементы теории функционирования водных экосистем. СПб.: Наука. 148 с.

Бигон М., Харпер Дж., Таунсенд К. (1989) Экология. Особи, популяции и сообщества. М.: Мир, Т. 1, 667 с.; Т. 2, 447 с.

Большаков В.Н., Моисеенко Т.И. (2009) Антропогенная эволюция животных: факты и их интерпретация. Экология **40** (5), 323-332.

Галимов Э.М. (2005) Предпосылки и условия возникновения жизни. Задачи исследования. *Геохимия* (5), 467-484.

Galimov E.M. (2005) Prerequisites and conditions of the origin of life: bjectives for research. *Geochem. Int.* **43**(5), 421-437.

Галимов Э.М. (2009) Феномен жизни: Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 269 с.

Гиляров А.М. (2003) Становление эволюционного подходя как объяснение начала в экологии. *Журнал общей биологии* **64** (1). С. 3-22.

Завадский К.М. (1959) К пониманию прогресса в органической природе. *Проблема развития в природе и обществе*. М.–Л., С. 78-120.

Колчинский Э.И. (1990). Эволюция биосферы. Л.: Наука. 236 с.

Моисеенко Т.И. (2011) Устойчивость водных экосистем и их изменчивость в условиях токсичного загрязнения. Экология **42** (6), 441-448.

Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841—862.

Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* **55** (10), 841-860.

Моисеенко Т.И. (2020). Эволюция экосистем в условиях антропогенных нагрузок: через дезорганизацию к самоорганизации. *Геохимия* **65** (10), 939-948. Moiseenko T. I. (2020) Evolution of Ecosystems under an Anthropogenic Load: From Disorganization to Self-Organization. *Geochem. Int.* **58** (10), 1083-1091.

Одум Ю. (1986) Экология (Пер. с англ. / Под ред. Гилярова А.М.). М.: Мир, 328 с.

Пианка Э.Р. (1981) Эволюционная экология. (Пер. с англ. / Под ред. Гилярова А.М.): М.: Мир, 399 с.

Одум Ю. (1986) Экология. (Пер.с англ. / Под ред. Гилярова А.М. М.): Мир, 1986. Т. І. 328 с.

Опарин А. И. (1959) Происхождение жизни. М.: Военное издательство Министерства обороны СССР, 1959. 268 с.

Пригожин И., Стенгерс И. (2008) Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой (Пер. с англ. / Под ред. Аршинова В.И., Климонтовича Ю.Л., Сачкова Ю.В.) М., 269 с. Хильми Г.Ф. (1966) Основы физики биосферы. Л. Гидрометеоиздат. 1966г. 300с.

Шварц С.С.(1980) Экологические закономерности эволюции. М.: Наука, 1980. 278 с.

Cairns J. Jr. (2005) Restoration Ecology and Ecotoxicology. *Handbook of Ecotoxicology* (Eds Hoffman). N.Y.: Levis publishers Ltd., 2005. P. 1015-1029.

Erwin T. A. (1991) An Evolutionary basis for conservation strategies. *Science*, **253**, 750-752.

Falk D.A., Palmer M., Zedler J. (2006) *Foundation of restoration ecology. The Science and Practice of Ecological restoration.* Washington: Island Press, 2006. 518 p.

Moiseenko T, Sharov A. (2019) Large Russian Lakes Ladoga, Onega, and Imandra under Strong Pollution and in the Period of Revitalization: A Review. *Geosciences* **9**, 492.

Palmer M.A., Ambrose R.F., Poff N. (2007) Ecology theory and community restoration. *Restoration Ecology*. **5**(4), 291-300.

Pianka E.R. (1970) On *r*- and K- selection. *American Naturalist*, **104**, 592-597.

Rockström J., Steffen W., Noone K., Persson Å., Chapin F.S., Lambin E.F., Lenton T.M., Scheffer M. (2009) A safe operating space for humanity. *Nature* (461), 472-475.

Stearns S. C. (1992) *The Evolution of life History. Oxsford*: Oxford University 249 p.

ТЕРМОЦИКЛ И ЭВОЛЮЦИОННАЯ КОМБИНАТОРИКА МАКРОМОЛЕКУЛ – ОСНОВА ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

© 2021 г. С. Д. Варфоломеев^{а, b,} *, И. В. Гачок^{а, b,} **

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия ^bИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия *e-mail: sdvarf@bk.ru **e-mail: ivgachok@gmail.com Поступила в редакцию 11.05.2021 г. После доработки 21.05.2021 г. Принята к публикации 24.05.2021 г.

Статья посвящена проблемам происхождения жизни, изучение которых было начато академиком Э.М. Галимовым. Э.М. Галимов – ученый широкого профиля интересов, глубокого понимания основ процессов, происходящих в природе, исследователь с удивительной научной интуицией. В результате многочисленных обсуждений и дискуссий одного из авторов статьи С.Д. Варфоломеева с академиком Е.М. Галимовым сформировалась концепция, на естественно-научной основе объясняющая происхождение жизни. Рассмотрены базовые кинетические принципы зарождения и эволюции протобиополимерных молекул. Основой подхода, объединяющей процессы полимеризации и селекции макромолекулярных структур является термоцикл, обеспечивающий термодинамическую возможность образования связи мономер–мономер и кинетическую селекцию структур за счет отбора более уставных комплексов. Кинетическое моделирование и анализ полученных решений продемонстрировали возможности экспоненциального роста всех протополимеров системы и образование возможных интерполимерных комплексов – прототипов клеточных органелл типа рибосом. Рассмотрена возможность возникновения жизни, имеющей принципиально другую химическую основу, в других условиях, отличных от планеты Земля.

Ключевые слова: происхождение жизни, пептиды, белки, нуклеиновые кислоты, термоцикл, эволюция макромолекулярных систем

DOI: 10.31857/S0016752521110108

введение

Важнейшей проблемой современного естествознания является вопрос о происхождении жизни. Жизнь это продукт химии полимеров. Условия на Земле или на каких-либо других космических телах обеспечили самопроизвольное возникновение и отбор полимерных систем, способных размножаться и совершенствоваться.

Наш интерес к проблемам возникновения жизни был инициирован академиком Э.М. Галимовым. Э.М. Галимов — ученый широкого профиля интересов, глубокого понимания основ процессов, происходящих в природе, исследователь, обладающий удивительной научной интуицией. Один из авторов был рецензентом его книги "Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции" (Галимов, 2001), обсуждение которой создало основу наших совместных интересов к пониманию первичных молекулярных основ зарождения и эволюции полимерных систем, которые в настоящее время представляют биологический мир. Многочисленные дискуссии, в том числе публичные, которые один из авторов имел возможность проводить с академиком Э.М. Галимовым, обеспечили формирование и развитие концепции, которая на естественно—научной основе объясняет происхождение жизни.

Очевидно, что существенную роль в предбиологической стадии возникновения жизни играют тепловые потоки — главный фактор регуляции кинетики и термодинамики химических процессов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Ключевая проблема происхождения жизни – возникновение и пролиферативный синтез уникальных полимерных молекул, обеспечивающих матричное воспроизведение и направленную эволюцию макромолекулярных систем (пептидов, белков, нуклеиновых кислот).

В настоящее время при обсуждении проблемы возникновения жизни считается общепринятым фактом, согласно которому набор органических низкомолекулярных соединений (сахара, аминокислоты, азотистые основания) может быть синтезирован в предбиологических условиях в режимах воздействия на простые молекулы (СО₂, углеводороды, HCN и др.) радиационных и термических полей, электрических разрядов, температурных градиентов и т.п. (Галимов, 2001; Fox, 1988; Kauffman, 1993; Orgel, 1973; Eigen, 1971). Принципиальная проблема, требующая обсуждения - происхождение, селекция первичных саморазмножаемых макромолекул, эволюция которых способна привести к полимерным структурам, составляющим природу современных биологических систем.

При обсуждении этой проблемы следует исходить из следующих очевидных факторов:

1) Все биополимеры — линейные макромолекулы, продукты одной и той же химической реакции поликонденсации, образования связей между мономерами происходит за счет образования и выделения воды. Как результат, все биополимеры термодинамически неустойчивы в воде, синтез продуктов поликонденсации возможен лишь в условиях удаления воды. Это может быть достигнуто путем химического поглощения выделяющейся воды или удаления воды вследствие фазового перехода жидкость—пар, жидкость—твердая фаза.

 Все природные мономеры (аминокислоты и нуклеотиды) представляют собой трифункциональные молекулы, содержащие центры химической реакции поликонденсации и центры "узнавания" мономера за счет природы дополнительной функциональной группы.

Предбиологическая и биологическая эволюция обеспечила колоссальное сужение возможных структур макромолекул, разнообразие которых создается вариациями последовательностей мономеров в полимерной цепи.

Согласно работам (Eigen, 1971; Varfolomeev, 2007; Demina et al., 2012; Varfolomeev, Lushchekina, 2014) естественной движущей силой зарождения и эволюции предбиологических макромолекул является термоцикл, создаваемый периодическими колебаниями температуры с переходом точки температуры фазового перехода.

Кинетическое и экспериментальное моделирование процессов зарождения и эволюции биомакромолекул (Eigen, 1971; Varfolomeev, 2007; Demina et al., 2012; Varfolomeev, Lushchekina, 2014), в рамках нашего подхода, базируется на следующих принципах: 1) Термоцикл, включающий точку фазового перехода воды (в зависимости от давления 20– 100°С) является термодинамической движущей силой процессов образования амидных (пептидных), фосфодиэфирных связей при температурах выше точки фазового перехода. Термоцикл также обеспечивает возможность процессов деструкции (гидролиза) отдельных связей при температурах ниже точки фазового перехода. Температура фазового перехода определяется давлением атмосферы и в условиях предбиологии Земли в силу разреженности атмосферы может быть достаточно низкой. Очевидно, что процессы поликонденсации могут идти также в условиях термоцикла на других космических объектах, например, кометах.

2) Полимеризация мономера в присутствии полимерной молекулы не может протекать без влияния полимера. При приближении к точке фазового перехода происходит драматическое концентрирование растворов и мономер в силу трифункциональности и наличия "центров узнавания" с определенной селективностью сортируется на полимере (ионные, водородные, гидрофобные связи). Это обеспечивает, возможно, очень незначительное преимущество синтеза комплиментарных полимеру цепей (Varfolomeev, 2007). На определенном этапе развития это делает возможным сосуществование трех "миров" протополимеров – протопептидов, прото-РНК и прото-ДНК. Их взаимодействие и создает существенное преимущество в развитии и обеспечивает возможность эволюционного успеха. Направленная эволюция полимерных молекул в рамках эволюционной комбинаторики базируется на том, что комплексы пептид – пептид, пептид-РНК, РНК-ДНК, ДНК-ДНК термодинамически и кинетически более устойчивы в реакциях высокотемпературного гидролиза (ниже температуры фазового перехода), по сравнению со свободными индивидуальными полимерными молекулами.

 Ключевой этап эволюции – синтез и усовершенствование в процессе развития системы каталитически активных полипептидов, участвующих, как в процессах гидролиза, так и синтеза протобиополимеров. Базовый кинетический принцип эволюции заключается в том, что побеждают системы, в механизме развития которых заложены стации экспоненциального роста. Эти системы принципиально неустойчивы в математическом смысле (положительные степени экспонент в характеристических уравнениях. системы с положительной обратной связью, автокаталитические системы). Однако быстрый рост обеспечивает им возможности борьбы за ресурсы и вытеснения конкурентных систем. Очевидными примерами являются рост и эволюция микробных популяций (Варфоломеев, Гуревич, 1999). Яркий пример рост популяции человека, динамика развития ко-

(1)

d

торой превышает скорость экспоненты и имеет гиперэкспоненциальный характер (Varfolomevev, Gurevich, 2001).

Можно полагать, что преимущества экспоненциального роста проявлялись на стадии предбиологической эволюции протомакромолекул. В данной работе обсуждаются закономерности поведения и взаимодействия трех "миров" протополимеров, а именно протопептидов, обладающих каталитической активностью, прото-РНК и прото-ДНК.

Кинетическое моделирование базируется на сравнении кинетических схем, систем уравнений однозначно следуемых из этих кинетических схем и качественном сравнении полученных решений. Задачей моделирования является поиск схем и решений, обеспечивающих базовые принципы эволюции — экспоненциальный рост всех трех основных участников процесса, а именно пептидов и белков (Р), РНК (R), ДНК (D).

Базовая кинетическая схема имеет вил

$$A \xrightarrow{k_{P}C} P \xrightarrow{H_{2}O} A$$

$$\downarrow k_{C} \qquad C \xrightarrow{H_{2}O} A$$

$$N \xrightarrow{C} R \xrightarrow{k_{3}C} N$$

$$N \xrightarrow{C} D \xrightarrow{k_4C} N$$

$$R + P \xrightarrow{k_{RP}} RP \xrightarrow{k_5} N + A$$

$$D + R \xrightarrow{k_{DR}} RP \xrightarrow{k_6} N + A,$$

где А – аминокислоты, Р – белки (пептиды), С – пептидный катализатор, N – нуклеотиды, R – РНК, D — одноцепочечные ДНК; k_1 , k_C , k_P , k_2 , k_3 , $k_{R}, k_{4}, k_{D}, k_{5}, k_{RP}, k_{-RP}, k_{6}, k_{DR}, k_{-DR} - константы$ скоростей отдельных стадий процесса.

Система анализируется в режиме устойчивого избытка A, N (A = A_0 , N = N_0 = const). Время t = $n\tau$, τ — время цикла, $T\to T_n\to T_p\to T$, где T_n — температура фазового перехода, T_p — температура реакции (поликонденсации).

Кинетическая схема (1) отражает основные процессы, происходящие в "первичном полимерном бульоне", а именно: синтез и частичный гидролиз пептидов Р из аминокислот А, синтез и частичный гидролиз пептидного катализатора С, синтез и частичный гидролиз РНК (R) и ДНК (D). Предположим, что R и P способны образовывать комплексы RP, D и R – комплексы DR. С учетом того, что синтез и частичный гидролиз P, C, R и D

может иметь каталитический характер, т.е. скорость синтеза и частичного гидролиза зависит от конкуренции пептидного катализатора С, базовая система уравнений имеет вид:

$$\frac{dP}{dt} = k_{P}AC - k_{1}PC,$$

$$\frac{dC}{dt} = k_{C}AC - k_{2}C,$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{R}NC - k_{3}RC,$$

$$\frac{dD}{dt} = k_{D}NC - k_{4}DC,$$

$$\frac{dRP}{dt} = k_{RP}RP - k_{-RP}RP - k_{5}RPC,$$

$$\frac{dDR}{dt} = k_{DR}DR - k_{-DR}DR - k_{6}DRC,$$
(2)

где A, N – мономеры, P, C, R, D – полимеры.

Анализ полученных решений системы уравнений (1) показывает, что ни при каких значениях параметров k_P, k_C,k₁,k₂, k_R, k_D, k₃,k₄, k_{RP}, k_{-RP}, k₅, k_6, k_{DR}, k_{-DR} , все переменные концентраций протополимеров не переходят в режим экспоненциального развития. Это наблюдается даже при экспоненциальном росте C (режим $k_C A > k_2$, см. рис. 1).

Ситуация принципиально не меняется, даже в условиях введения в систему уравнений членов автокаталитического роста R и D (введение в $d\mathbf{R}/dt$ положительного члена k₇R, в $d\mathbf{D}/dt$ – положительного члена k₈D). Эволюционный экспоненциальный процесс по всем переменным может быть достигнут лишь в режимах участия катализатора C на стадиях "размножения" R и D (введение членов $k_0 P C$, $k_7 R C$, $k_8 D C$, $k_9 R P C и$ k₁₀DR C, см. систему уравнений (3)).

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{k}_{P}\mathbf{A}\mathbf{C} - \mathbf{k}_{1}\mathbf{P}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{0}\mathbf{P}\mathbf{C},$$
$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{k}_{C}\mathbf{A}\mathbf{C} - \mathbf{k}_{2}\mathbf{C},$$
$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{k}_{R}\mathbf{N}\mathbf{C} - \mathbf{k}_{3}\mathbf{R}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{7}\mathbf{R}\mathbf{C},$$
$$\frac{d\mathbf{D}}{dt} = \mathbf{k}_{D}\mathbf{N}\mathbf{C} - \mathbf{k}_{4}\mathbf{D}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{8}\mathbf{D}\mathbf{C},$$
$$\frac{d\mathbf{R}\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{k}_{RP}\mathbf{R}\mathbf{P} - \mathbf{k}_{-RP}\mathbf{R}\mathbf{P} - \mathbf{k}_{5}\mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{9}\mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{C},$$
$$\frac{d\mathbf{D}\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{k}_{DR}\mathbf{D}\mathbf{R} - \mathbf{k}_{-DR}\mathbf{D}\mathbf{R} - \mathbf{k}_{6}\mathbf{D}\mathbf{R}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{10}\mathbf{D}\mathbf{R}\mathbf{C},$$
$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{RP}\mathbf{R}\mathbf{P} - \mathbf{k}_{-RP}\mathbf{R}\mathbf{P} - \mathbf{k}_{6}\mathbf{D}\mathbf{R}\mathbf{C} + \mathbf{k}_{10}\mathbf{D}\mathbf{R}\mathbf{C},$$

и $k_0 \ge k_1$, $k_7 \ge k_3$, $k_8 \ge k_4$ решение системы уравнений (3) демонстрирует экспоненциальный рост всех переменных (рис. 2).

Базовым кинетическим принципом эволюции является экспоненциальный характер развития системы. Только в режиме экспоненциального роста по всем ключевым переменным система

1044

ГЕОХИМИЯ 2021 том 66 № 11



Рис. 1. Динамика изменения протополимерных молекул в соответствии с кинетической схемой (1) и системой уравнений (2) при $k_P = k_1 = k_D = 0.4$, $k_C = 1.1$, $k_R = 0.5$, $k_3 = k_4 = 0.1$, $k_2 = k_{RP} = k_{-RP} = k_5 = 1$, $k_{DR} = 10$, $k_{-DR} = k_6 = 100$. Р – белки (пептиды), С – пептидный катализатор, R – PHK, D – одноцепочечные ДНК, RP, DR –комплексы R и P, R и D соответственно.



Рис. 2. Динамика изменения протополимерных молекул в соответствии с системой уравнений (3) при $k_P = 0.4$, $k_0 = k_1 = k_9 = 0.3$, $k_C = 1.1$, $k_2 = 1$, $k_R = 0.6$, $k_3 = k_7 = k_4 = k_8 = 0.1$, $k_{RP} = 0.2$, $k_{-RP} = k_5 = 1$, $k_{DR} = 30$, $k_{-DR} = k_6 = 200$, $k_{10} = 0.5$. P – белки (пептиды), С – пептидный катализатор, R – PHK, D – одноцепочечные ДНК, RP, DR –комплексы R и P, R и D соответственно.

может набрать необходимое количество материала и стать доминирующей. Переход в устойчивый стационарный режим по любому из ключевых компонентов лишает систему принципиального эволюционного преимущества — экспоненциального роста.

Таким образом, особенности первичного синтеза и эволюции полимерных молекул на стадиях

зарождения жизни, по нашим представлениям, состоит в следующем:

1) на первичных этапах развития полимерных систем синтезируются и сосуществуют три основных типа макромолекул, а именно, протопептиды продукт поликонденсации разнообразных аминокислот, протоаналоги РНК и ДНК — продукты поликонденсации углеводов с образованием фосфодиэфирных связей. Полимеризационные процессы идут при высоких температурах выше температуры фазового перехода воды. Реакции поликонденсации абсолютно неспецифичны и все три основных класса полимеров характеризуются бесконечным набором вариантов структур.

2) термоциклический процесс обеспечивает возможности частичного матричного синтеза во всех классах протополимеров. Синтез амидной и фосфодиэфирной связи в системе полимер-мономер не может протекать без взаимодействия полимерных молекул с мономером. При приближении к точке фазового перехода и элиминировании воды происходит существенное концентрирование растворов и взаимодействие (адсорбция) мономера с полимером за счет трифункционального характера мономеров. Частичное селектирование мономера на полимере за счет водородных, ионных и гидрофобных связей обеспечивает при переходе точки фазового перехода частично селектированный матричный синтез. В силу большого числа циклов (1 млрд лет -3.65×10^{11} циклов) даже очень незначительное селектирование приводит к существенному сужению распределения молекул по разнообразию структур. При этом все три типа протополимеров могут существовать независимо в "первичном протополимерном бульоне".

3) одним из физико-химических факторов первичного отбора может быть кинетическая устойчивость протомакромолекулы в водной среде. При повышенных температурах, особенно при приближении к точке фазового перехода, существенную роль могут играть гидролитические процессы. Это обеспечивает преимущественное существование более кинетически устойчивых протополимерных молекул. Принципиально важным фактором отбора является тот факт, что комплексы более защищены от агрессивного, деполимеризующего действия воды. Это относится к комплексам полимер-аминокислота, полимер-нуклеотид, пептид-РНК, пептид-ДНК. В результате этих процессов популяции протополимеров обогащаются макромолекулами, хорошо адсорбирующими мономеры и образующими интерполимерные комплексы.

4) качественный скачок эволюции — освоение возможностей экспонециального роста. Три типа макромолекул, сосуществующих в "протополимерном бульоне" характеризуются принципиально разными свойствами. Пептиды способны образовывать глобулярные структуры и обладать ярко выраженными каталитическими свойствами. Прото-РНК могут проявлять каталитические свойства, формировать нелинейные трехмерные структуры, взаимодействовать с пептидами и селективно комплексообразоваться с ДНК. Для ДНК характерны комплиментарные связи с РНК и одноцепочечными ДНК. Возможный переход к экспоненциально-эволюционному развитию определяется в первую очередь каталитическими свойствами протопептидов. Протопептиды (протобелки) способны участвовать как на стадиях полимеризации, так и на стадиях гидролитического расщепления кинетически неустойчивых макромолекул. В соответствии с принципами микроскопической обратимости один и тот же активный центр способен ускорять как прямой, так и обратный процесс. В рамках нашего подхода при низких концентрациях воды и высоких температурах катализатор может участвовать в синтезе мономермономерной связи, при низких температурах – в гидролизе и отборе нестабильных структур. При этом гидролитические процессы приводят к регенерации мономеров, способных при следующем термоцикле участвовать в образовании новых макромолекул. Это одно из главных качеств эволюционной комбинаторики. В соответствии с этими представлениями эволюция катализатора С должна иметь автокаталитический характер (см. систему уравнений (2)). Эволюционная динамика протобиокатализатора задает возможности экспоненциального развития других компонентов системы.

Кинетическое моделирование и анализ полученных решений демонстрирует тот факт, что только с участием протобиокатализаторов С в синтезе прото–РНК и прото–ДНК возможно наблюдать экспоненциально-эволюционное развитие системы (члены R C, D C, и P C в системе уравнений (3)). Более того, образование интерполимерных комплексов PC, RPC, DRC с участием каталитически активных полимерных молекул определяет возможности экспоненциального роста всех протополимеров системы. Возможные интерполимерные комплексы – прототипы клеточных органелл типа рибосом.

Разнообразие возможностей

Биополимерные молекулы, составляющие суть жизни на Земле, – продукт всего лишь одной химической реакции – реакции поликонденсации – образования связи мономер-мономер с выделением молекулы воды. При этом "биополимерная жизнь" базируется на предельно ограниченном наборе химических элементов – углероде, кислороде, фосфоре, водороде и азоте. Остальные элементы (железо, медь, селен, калий, натрий, кальций и др.) представлены в биоматериалах в следовых количествах и не входят в состав участников, образующих полимерные молекулы. Вместе с тем современная химия полимеров иллюстрирует гигантское разнообразие возможностей с участием кремния, бора, фосфора, металлов (алюминия, титана, олова и др.).

В табл. 1 приведен далеко не полный список связей мономер—мономер, синтезированных в современных химических лабораториях (Коршак, 1969).

Полимеры на базе этих структур могут быть основой принципиально отличной от земной эволюционной комбинаторики с созданием саморазмножающих (пролиферирующих) полимерных молекул. Гигантские возможности в этом плане лежат в области химии кремния. При этом кремний – органические полимеры обладают рядом выдающихся физических свойств и термостабильностью (Коршак, 1969). Разнообразие возможностей химии полимеров позволяет надеяться, что в других условиях, отличных от планеты Земля, жизнь может иметь принципиально другую химическую основу.

Температурные ограничения функционирования систем на основе полимеров имеет два принципиальных ограничения.

Термостабильность полимерных молекул

При высоких температурах макромолекулы нестабильны и деградируют на осколки различной химической природы.

Одна из задач, которая решалась в области химии полимеров — создание материалов с высоким эксплутационными характеристиками, способными "работать" при высоких температурах. В табл. 2 приведены данные, взятые из монографии (Коршак, 1969) по изучению стабильности полимеров различной структуры. Исследовалась потеря веса образца от температуры.

Видно, что предельные условия, при которых полимеры сохраняют структуру, $500-700^{\circ}$ С. Вывод, который следует из этих данных, заключается в том, что "полимерная жизнь" на основе термостабильных полимеров, возможна на любой планете солнечной системы: Меркурий (350° С), Венера (450° С), Земля (0° С), Марс (-50° С), Юпитер (-120° С), Сатурн (-120° С).

Принципиальное ограничение возникновения "полимерной жизни" заключается в зависимости скорости химических реакций от температуры. Ограничения отсутствуют для реакций полимеризации на Земле, Венере и Меркурии. Для Меркурия и Венеры в силу высоких температур процессы полимеризации могут идти существенно быстрее, чем на Земле. При переходе от 150°С (полимеризация в пике термоциклов на Земле) к

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

Таблица 1. Полимерные молекулы, с возможными связями мономер-мономер

-Si-O-Si	-Al-O-Al-
-Si-O-Sn	-Ti-O-Ti-
Ο	-Si-O-Ti-
-Si-O-P	-Si-O-Bi-
-Si-O-B	-P-N-P
	-Al-P-Al-
Р-О-Р	Al-O-P
-Si-N-Si	-S-N-P
-Sn-S-Sn-	-B-N-B

300°С (полимеризация на Венере и Меркурии) процесс ускорения приблизительно в 35000 раз.

Полимеризационные процессы драматически замедляются при переходе к низким температурам Марса, Юпитера или Сатурна. Если принять температуру поверхности Марса – 50° С, а Сатурна (Юпитера) -150°С, то кинетика полимеризации замедляется в 10⁶-10⁹ раз. Расчеты, проведенные в (Varfolomeev, 2007) показывают, что стадия протополимерной эволюции на Земле заняла ~100 млн лет. С учетом температурного замедления эти процессы на Марсе, Сатурне или Юпитере должны были бы протекать 10¹⁴-10¹⁷ лет. Если принять возраст Солнечной системы 5×10^{19} лет. становится очевидным, что "полимерная жизнь" на холодных планетах Марс, Юпитер, Сатурн возникнуть не могла. При этом локальные изменения температуры типа вулканической деятельности существенно на возникновение "протополимерной жизни" повлиять не могут, поскольку главная черта развиваемой концепции - термоцикл. Длительность термоцикла определяется частотой вращения Земли вокруг своей оси.



1048

Работа выполнена в рамках государственного задания "Молекулярный дизайн, структурно-функциональный анализ и регуляция ферментных систем, клеточных конструкций, бионаноматериалов: фундаментальные основы и приложения в технологии, медицине, охране окружающей среды",

№ АААА-А21-121011290089-4; а также при поддержке Программы Президиума РАН "Эволюция органического мира и планетарных процессов" (грант I.22n).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. (1999) Биокинетика. М.: Фаир-Пресс, 720 с.

Галимов Э.М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал УРСС, 256 с.

Коршак В.В (1969) *Термостабильность полимеров*. М.: Наука, 411 с.

Demina O.V., Kononikhin A.S., Laptev A.V., Khodonov A.A., Nikolaev E.N., Varfolomeev S. D. Modelling of prebiotic synthesis and selection of peptides under isothermal conditions and thermal cycling mode. (2012) *Russ. Chem. Bull.* **61(**2), 422-441.

Eigen M. (1971) *Self-Organization of Matter and the Evolution of Biological Macromolecules.* Berlin: Springer Verlag, 108 p.

Fox S.W. (1988) *The Emergence of Life: Darwinian Evolution from the Inside*. New York: Basic Books, 244 p.

Kauffman S.A. (1993) *The Origin of Order: Self-Organization and Selection in Evolution*. Oxford: Oxford University Press, 734 p.

Orgel L.E. (1973) *The Origin of Life: Molecules and Natural Selection*. New York: John Wiley, 238 p.

Varfolomeev S.D. (2007) Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules. Thermocucle as the motive force of the process. *Mendeleev Commun.* **17**(1), 7-9.

Varfolomeev S. D., Lushchekina S.V. (2014) Prebiotic synthesis and selection of macromolecules: Thermal cycling as a condition for synthesis and combinatorial selection. *Geochem. Int.* **52**(13), 1197-1206.

Varfolomeyev S.D., Gurevich K.G. (2001) The hyperexponential growth of the human population on a macrohistorical scale. *J. Theor. Biol.* **212**(3), 367-372.

СОВМЕСТНЫЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ *GEOCHEQ_ISOTOPE*: ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА

© 2021 г. В. Б. Поляков^{а, b}, М. В. Мироненко^{а, **}, М. В. Аленина^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ГСП-1, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

> *e-mail: vpolyakov@mail.ru **e-mail: mironenko@geokhi.ru; Поступила в редакцию 29.05.2021 г. После доработки 04.06.2021 г. Принята к публикации 05.06.2021 г.

Программный комплекс GEOCHEQ Isotope, раннее разработанный для моделирования химических и изотопных равновесий углерода в гидротермальных и гидрогеохимических системах методом минимизации энергии Гиббса, распространен на одновременный расчет изотопных эффектов углерода и кислорода. Как и в случае углерода при разработке алгоритмов и базы данных для расчета изотопных эффектов кислорода использовали формализм β-фактора. Согласно разработанному алгоритму энергия Гиббса $\hat{G}^*(P, T)$ образования редкого изотополога рассчитывалась через энергию Гиббса образования основного изотополога с учетом величины β¹⁸О-фактора этого вещества и соотношения масс редкого (¹⁸O) и основного изотопов (¹⁶O) химического элемента. Используется приближение идеальности смеси изотопов. Температурная зависимость β-фактора унифицирована в виде полинома по обратным степеням абсолютной температуры. Критически проанализирована необходимая информация по кислородным изотопным равновесиям, включающим важные геохимические соединения, проведены согласование и модификация имеющихся данных. С учетом этого оптимизированы температурные зависимости β¹⁸О-факторов. База термодинамических данных пополнена информацией по температурным зависимостям β^{18} О-факторов, заключающейся в введении полиномиальных коэффициентов для каждого из веществ. Практическая реализация программного комплекса и соответствующей базы данных продемонстрирована на примере использования программного комплекса GEOCHEO Isotope для моделирования зависимости факторов фракционирования изотопов кислорода и углерода от показателя кислотности раствора (рН) в карбонатной гидротермальной системе. Получено хорошее согласие результатов молелирования с имеющимися литературными экспериментальными данными. При повышении рН системы происходит уменьшение обогащения растворенных карбонатов тяжелым изотопом кислорода ¹⁸О относительно воды. В то же время повышение рН приводит к уменьшению отрицательного углеродного изотопного сдвига между кальцитом и растворенными карбонатами. При высоких значениях pH (~11) наблюдается инверсия изотопного сдвига и растворенный карбонат обогащен тяжелым изотопом углерода относительно кальцита.

Ключевые слова: химические и изотопные равновесия, минимизация свободной энергии, β-факторы, фракционирование изотопов кислорода, фракционирование изотопов углерода **DOI:** 10.31857/S0016752521110091

введение

Исследования изотопных эффектов кислорода занимают одно из центральных мест в изотопной геохимии. Подавляющее большинство изотопных геотермометров являются кислородными. Данная статья посвящена совместному расчету химических и кислородных изотопных равновесий на основе программного комплекса GEOCHEQ_Isotope. Основные подходы и методы расчетов кислородных изотопных эффектов в данной работе в целом аналогичны методам и подходам, изложенным нами ранее для изотопных эффектов углерода. Впервые совместное моделирование химических и изотопных равновесий путем минимизации свободной энергии, получившее название: метод изотопно-химической системы (идея принадлежит Б.Н. Рыженко), было выполнено для изотопов серы в работах Д.В. Гричука с соавторами (Банникова и др., 1987; Гричук, 1987, 1988, 2000; Гричук, Лейн, 1991). Этот метод позволяет проводить расчет химических и изотопных равновесий в один этап в отличие от обычных подходов (Ohmoto, 1972), когда на первом этапе проводится расчет химических равновесий, а на втором проводят расчет изотопных равновесий.

Как отмечалось ранее (Mironenko et al., 2018), одной из основных причин, тормозящих распространение совместных расчетов химических и изотопных равновесий, является отсутствие внутренне-согласованных баз термодинамических данных по редким изотопологам. Данное исследование направлено на устранение этого недостатка и создание базы данных для моделирования геохимических процессов с учетом кислородных изотопных эффектов на основе критического анализа имеющейся информации по изотопным равновесиям.

подходы и методы

Также, как и в случае углеродных изотопных эффектов (Mironenko et al., 2018), основу для расчетов составляет программный комплекс (Мироненко и др., 2000), использующий базу данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с более поздними дополнениями и исправлениями. Минимизация энергии Гиббса в программном комплексе **GEOCHEQ** проводится по алгоритму выпуклого симплекса (de Capitani, Brown, 1987). Для учета изотопных эффектов в расширении программного комплекса GEOCHEQ – GEOCHEQ_Isotope вместо химического элемента, для которого рассчитываются изотопные эффекты, введены его изотопы в качестве независимых компонент, а в список веществ добавлены соответствующие изотопологи (Mironenko et al., 2018). В случае кислорода – это изотопы ¹⁶О и ¹⁸О и их изотопологи.

Bce расчеты изотопных эффектов в GEOCHEQ Isotope проводятся в приближении идеальности смеси изотопов, в котором замещения ядер изотопов в разных позициях не влияют друг на друга, и изотопные эффекты не зависят от кратности изотопного замещения. Для молекул, содержащих несколько атомов, это приближение обычно формулируют в виде правила геометрического среднего (Галимов, 1973, 1974). Для всех элементов за исключением водорода приближение идеальности смеси изотопов выполняется при температурах, превышающих 100 К (Поляков, 1993). Это приближение по умолчанию считается выполненным в подавляющем большинстве геохимических расчетов, если не проводится специальный расчет перекрестных (или "clumped") изотопных эффектов (Гричук, 2000; Hill et al., 2014, 2020; Schauble, Young, 2020). Как и в случае изотопных эффектов углерода расчеты кислородных изотопных эффектов опираются на формализм β -фактора. Понятие β -фактора было введено Я.М. Варшавским и С.Э. Вайсбергом (Варшавский, Вайсберг, 1957) на основе предложенного ранее (Bigeleisen, Mayer, 1947) редуцированного по числам симметрии отношения статистических сумм изотопологов (the reduced isotopic partition function ratio). Однако, в практику геохимических исследований понятие β -фактора было внедрено Э.М. Галимовым (Галимов, 1973, 1974, 1982; Galimov, 2006). β -фактор вещества, содержащего атомы рассматриваемого химического элемента в эквивалентных положениях удобно выразить в логарифмической форме в терминах энергии Гиббса

$$\ln\beta = (G(P,T) - G^*(P,T))/zRT - 1.5(m^*/m), \quad (1)$$

где $\beta - \beta$ -фактор, G – энергия Гиббса, P – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, z – кратность изотопного замещения, m – масса изотопа, "*" помечены величины, относящиеся к тяжелому изотопу. В соответствии с этим равновесный коэффициент разделения изотопов ($\alpha_{A/B}$) между двумя веществами A и B равен отношению их β -факторов:

$$\alpha_{A/B} = \beta_A / \beta_B, \qquad (2a)$$

или в логарифмической форме для изотопного сдвига ($\Delta_{A/B}$):

$$\Delta_{A/B} \equiv \alpha_{A/B} - 1 \approx \ln \beta_A - \ln \beta_B.$$
 (26)

В последнем равенстве (2б) учтено что $|\beta - 1| \ll 1$.

В том случае, когда атомы элемента, подвергающегося изотопному замещению, находятся в неэквивалентных положениях формулы (1) и (2а) требуют уточнения. Поскольку в природных процессах в изотопном обмене участвуют все изотопологи, то необходимо понимание того каким образом β-фактор соединения в целом связан с β-факторами атомов в определенных неэквивалентных положениях. Развитая Э.М. Галимовым (Галимов, 1973, 1974, 1981, 1982; Galimov, 2006) на примере изотопов углерода теория внутримолекулярных изотопных эффектов носит общий характер и имеет непосредственное применение к фракционированию изотопов кислорода, поскольку в геохимических исследованиях часто приходится иметь дело с веществами, которые содержат несколько атомов кислорода, причем не все они находятся в эквивалентных положениях¹. В частности Э.М. Галимовым было показано что для замещения редким изотопом β-фактор соединения в целом связан с β-факторами однозамещенных

¹ Для внутримолекулярных изотопных эффектов в случае твёрдых тел иногда используют термин "интраструктурный изотопный эффект" (например, Устинов и др., 1988).

изотопологов (β_i) следующим соотношением (Галимов, 1973, 1981, 1982):

$$\beta \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \beta_i.$$
(3a)

Соотношение (3а) было названо Э.М. Галимовым первым законом аддитивности (Галимов, 1981; 1982)². Впоследствии было показано, что соотношение (3а) выполняется не только в случае замещения редкими изотопами, но и в том случае, когда β_i не сильно отличаются от единицы (Поляков, 1987; Polyakov, Horita, 2021). Кроме того, логарифмическая форма оказывается незначительно точнее (Polyakov, Horita, 2021):

$$\ln\beta \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \ln\beta_i; \quad \left| \ln\beta_i \right| \approx \left| \beta_i - 1 \right| \ll 1.$$
 (36)

Поскольку В представленной версии GEOCHEQ Isotope внутримолекулярные эффекты кислорода не рассчитываются, использование β-фактора соединения в целом в соответствии с формулой (36) позволяет избежать излишнего "разбухания" базы данных за счет введения данных по изопологам разной кратности и локализации. Таким образом, при расчете коэффициентов равновесного фракционирования изотопов кислорода в комплексе GEOCHEQ Isotope достаточно наряду с наиболее распространенным изотопологом, содержащим ¹⁶О, рассмотреть ¹⁸О изотополог, на один атом кислорода которого приходится изменение энергии Гиббса в соответствии с (1), аналогично тому, как это было сделано ранее для фракционирования изотопов углерода ¹³С/¹²С (Mironenko et al., 2018).

Кислородные β -факторы обнаруживают слабую зависимость от давления (Polyakov, Kharlashina, 1994), поэтому в *GEOCHEQ_Isotope* учитывается только их температурная зависимость. Температурные зависимости β^{18} О-факторов представлены в виде полинома по обратным температурам, как это сделано для углеродных β -факторов (Mironenko et al., 2018):

$$10^{3} \ln \beta = A_{0} + A_{1}x^{1} + A_{2}x^{2} + A_{3}x^{3} + A_{4}x^{4} + A_{5}x^{5},$$
(4)

в котором $x = 10^6/T^2$, а A_i – коэффициенты полинома (4), представленные в табл. 1.

Еще одним добавлением к расчету химических и изотопных равновесий в системах, включающих изотоп ¹⁸О, является изменение формулы для моляльности растворенных в воде компонентов в связи с присутствием системе изотополога $H_2^{18}O$:

$$m_i = \frac{n_i \times 55.51}{\left(n_{\rm H_2^{16}\rm O} + n_{\rm H_2^{18}\rm O}\right)},\tag{5}$$

где m_i — моляльность *i*-го компонента, n_i — количество молей компонента 55.51 — количество молей в 1 кг воды.

β¹⁸О-ФАКТОРЫ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ БАЗЕ ДАННЫХ *GEOCHEQ ISOTOPE*

Также, как и в случае углеродных изотопных факторов (Mironenko et al., 2018), точность и обоснованность расчетов по кислородным изотопным равновесиям определяется точностью данных по β¹⁸О-факторам, которые используются в программном комплексе GEOCHEQ Isotope. Для оценки кислородных равновесных изотопных факторов фракционирования применяют как экспериментальные, так и теоретические подходы. Для экспериментального определения кислородных равновесных изотопных факторов фракционирования наряду с методом частичного изотопного обмена Нортропа-Клейтона (Northrop, Clavton, 1966) используют также трехизотопный метод (Matsuhisa et al., 1978). Для калибровки кислородных изотопных геотермометров используют и метод эмпирической калибровки (Clayton et al., 1968; Устинов и др., 1978; Macey, Harris, 2006). Обзор этих методов с оценкой их преимуществ и недостатков дан в (Chacko et al., 2001). Теоретические расчеты проводят как с помощью модельных колебательных спектров (Urey, 1947; Bigeleisen, Mayer, 1947; Kieffer, 1982) и межатомных потенциалов (Patel et al., 1991), так и из "первых принципов" на основе метода функционала плотности (Schauble, 2004; Blanchard et al., 2009; Hill et al., 2014; Крылов и др., 2017; Schauble, Young, 2021). В последние годы метод расчета из "первых принципов" стал наиболее употребительным. Кислородные β-факторы многих минералов рассчитаны с помощью полуэмпирического метода инкрементов (Schütze H., 1980; Zheng, 1991; 1999), который представляет собой распространение метода изотопических чисел связей Э.М. Галимова (Галимов, 1973, 1974) на кристаллические тела. Однако к этим результатам надо относится с осторожностью, поскольку они часто противоречат экспериментальным данным и теоретическим расчетам (Horita, Clayton, 2007).

Кислородные факторы фракционирования в системе H₂O-CO₂ (газ)-растворенный неорганический углерод

Подавляющее большинство экспериментальных исследований по определению равновесных

² Второй закон аддитивности – метод изотопических чисел связей (Галимов, 1973, 1981, 1982).

ГЕО	Цанистровные	Коэффи	циенты пол	инома (4)	для расче	та β ¹⁸ 0-φ	акторов	
ХИМ		$A_5 \times 10^5$	$A_4 imes 10^3$	$A_3 \times 10^2$	A_2	A_1	A_0	υνυμικοιου οιαμάζιαζοιατό
ия	Вода (пар, сверхкритический флюид)	9.4061	-4.5191	9.0272	-1.0263	14.2552	0	Bron et al., 1973; Richet et al., 1977; Hill et al., 2014; 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021
том	Вода (жидкость)	12.5205	-5.9793	11.7997	-1.2802	12.3064	-0.2719	Horita, Wesolowky, 1994
66	CO ₂ (ra3)	12.5770	-5.7152	10.9758	-1.2875	16.6328	0	Richet et al., 1977; Hill et al., 2014, 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021
№ 11	HCO_{3}^{-}	7.1964	-3.2198	6.1426	-0.7597	13.3181	0	Guo, Zhou, 2019; Beck et al., 2005
20	CO ₃ ²⁻	2.3089	-1.1561	2.6730	-0.4529	11.5340	0	Guo, Zhou, 2019; Beck et al., 2006
021	H_2CO_3	11.0249	-4.8602	8.9747	-1.0256	15.2492	0	Guo, Zhou, 2019; Beck et al., 2007
	CO (ra3)	32.1713	-13.5446	23.0002	-2.1794	18.5424	0	Bron et al., 1973; Richet et al., 1977; Schauble, Young, 2021
	$\operatorname{Ca}_2\operatorname{CO}_3^{2^-}$ · $n(\operatorname{H}_2\operatorname{O})$	2.8385	-1.3560	2.9337	-0.4644	11.5005	0	Hill et al., 2020
	$Ca_2^+HCO_3 \cdot n(H_2O)$	12.3083	-5.1550	8.8026	-0.9209	13.7407	0	Hill et al., 2020
	Калыцит СаСО ₃	2.7471	-1.3188	2.9157	-0.4758	11.9672	0	Hill et al., 2014, 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021; Cayton, Kiffer, 1991; Chacko, Deines, 2008; Chacko et al., 1991; Поляков, 2008
	Арагонит СаСО ₃	3.1991	-1.5106	3.2486	-0.5083	12.2459	0	Hill et al., 2014; 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021; Chacko, Deines, 2008;
	Ватерит СаСО ₃	3.1214	-1.4835	3.2296	-0.5156	12.5852	0	Chacko, Deines, 2008;
	Marнезит MgCO ₃	3.1639	-1.5048	3.2836	-0.5313	13.4051	0	Chacko, Deines, 2008; Schauble, Young, 2021; Hill et al., 2020
	Доломит CaMg(CO ₃) ₂	2.8572	-1.3689	3.0184	-0.4929	12.5339	0	Chacko, Deines, 2008; Schauble, Young, 2021; Hill et al., 2020
	Церуссит РbCO ₃	2.5060	-1.2069	2.6803	-0.4396	11.0728	0	Chacko, Deines, 2008
	Отавит СdCO ₃	2.7787	-1.3355	2.9593	-0.4852	12.2691	0	Chacko, Deines, 2008
	Родохрозит MnCO ₃	2.7141	-1.3070	2.9055	-0.4726	12.2243	0	Chacko, Deines, 2008
	Сидерит FeCO ₃	2.9128	-1.3926	3.0607	-0.4956	12.2988	0	Chacko, Deines, 2008
	Анкерит CaFe(CO ₃) ₂	2.6661	-1.2873	2.8732	-0.4752	12.0625	0	Chacko, Deines, 2008
	Смитсонит ZnCO ₃	2.7726	-1.3354	2.9707	-0.4903	12.4862	0	Chacko, Deines, 2008
	Церуссит РьСО ₃	2.5060	-1.2069	2.6803	-0.4396	11.0728	0	Chacko, Deines, 2008
	Отавит СdCO ₃	2.7787	-1.3355	2.9593	-0.4852	12.2691	0	Chacko, Deines, 2008

Таблица 1. Коэффициенты полинома для расчета температурной зависимости углеродных β-факторов: 10³ lnβ = A₀ + A₁x¹ + A₂x² + A₃x³ + A₄x⁴ + A₅x⁵

СОВМЕСТНЫЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ РАВНОВЕСИЙ

1053

	Коэффи	щиенты пол	анома (4)) для расче	та β ¹⁸ О-ф	акторов	
Паимснованис	$A_5 \times 10^5$	$A_4 imes 10^3$	$A_3 \times 10^2$	A_2	A_1	A_0	илинготой онандугадогите
Родохрозит MnCO ₃	2.7141	-1.3070	2.9055	-0.4726	12.2243	0	Chacko, Deines, 2008
Сидерит FeCO ₃	2.9128	-1.3926	3.0607	-0.4956	12.2988	0	Chacko, Deines, 2008
Анкерит СаFе(СО ₃) ₂	2.6661	-1.2873	2.8732	-0.4752	12.0625	0	Chacko, Deines, 2008
Смитсонит ZnCO ₃	2.7726	-1.3354	2.9707	-0.4903	12.4862	0	Chacko, Deines, 2008
Стронцианит SrCO ₃	2.9762	-1.4135	3.0693	-0.4874	11.9085	0	Chacko, Deines, 2008
Витерит ВаСО ₃	2.7424	-1.3109	2.8769	-0.4638	11.4521	0	Chacko, Deines, 2008
Забуелит Li ₂ CO ₃	2.7955	-1.3436	2.9781	-0.4908	12.6321	0	Chacko, Deines, 2008
Натрит Na ₂ CO ₃	2.5863	-1.2479	2.7803	-0.4574	11.4606	0	Chacko, Deines, 2008
α -кварц (SiO ₂)	1.7849	-0.9257	2.3197	-0.4453	12.7676	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Альбит NaSi ₃ O ₈	1.1491	0.6176	1.6476	-0.3506	11.5927	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Микроклин KAlSi ₃ O ₈	1.1595	-0.6234	1.6630	-0.3529	11.5774	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Анортит СаАІ ₂ Si ₂ O ₈	0.7420	-0.4139	1.1781	-0.2782	10.5704	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Диопсид CaMg(Si ₂ O ₆)	0.5267	-0.3023	0.9010	-0.2289	9.8071	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Жадеит NaAl(Si ₂ O ₆)	0.6909	-0.3869	1.1094	-0.2669	10.7115	0	Schauble, Young, 2021
Форстерит Mg ₂ SiO ₄	0.2832	-0.1702	0.5602	-0.1691	8.9993	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991; Поляков, Кусков, 1994
Циркон $ZrSiO_4$	0.4345	-0.2561	0.7951	-0.2128	9.5926	0	Schauble, Young, 2021; KpbIrtoB, 2019
Гроссуляр Са ₃ Аl ₂ (SiO ₄) ₃	0.2130	-0.1366	0.4841	-0.1581	9.0199	0	Schauble, Young, 2021; Крылов, Глебовицкий, 2017; Поля- ков, Кусков, 1994
Лизардит Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	14.4778	-5.7486	8.9051	-0.7744	10.9752	0	Schauble, Young, 2021;
Kаолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	14.4249	-5.7581	9.0446	-0.8215	12.3262	0	Schauble, Young, 2021;
Флогопит $KMg_3(Si_3Al)O_{10}$ (OH) ₂	5.8428	-2.3759	3.9461	-0.4375	10.3503	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Tремолит Ca ₂ Mg ₅ (OH) ₂ Si ₈ O ₂₂	3.3038	-1.4029	2.5845	-0.3607	10.5184	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996; Clayton, Kiffer, 1991
Γ лаукофан Na $_2$ Mg $_3$ Al $_2$ (OH) $_2$ Si $_8$ O $_{22}$	3.4104	-1.4582	2.7186	-0.3837	10.9892	0	Schauble, Young, 2021
Шпинель (нормальная) MgAl ₂ O ₄	0.0495	-0.0422	0.2128	-0.1041	8.3127	0	Schauble, Young, 2021
Диаспор АЮ(ОН)	9.2163	-3.7200	5.9344	-0.5584	10.6488	0	Schauble, Young, 2021
Xenotime YPO ₄	0.6862	-0.3844	1.1007	-0.2629	10.3347	0	Schauble, Young, 2021

1054

Таблица 1. Продолжение

ПОЛЯКОВ и др.

	Коэффи	циенты пол	инома (4)	для расче	ra β ¹⁸ 0-Φε	акторов	
Паимснованис	$A_5 \times 10^5$	$A_4 imes 10^3$	$A_3 \times 10^2$	A_2	A_1	A_0	илингогой онандуратог
Xenotime LuPO ₄	0.7250	-0.4042	1.1484	-0.2712	10.5328	0	Schauble, Young, 2021
Монацит LaPO ₄	0.6350	0.3576	1.0324	-0.2491	9.8310	0	Schauble, Young, 2021
Φ торапатит Ca $_{5}(PO_{4})_{3}F$	0.6895	-0.3850	1.0965	-0.2595	9.9952	0	Schauble, Young, 2021; Chacko et al., 1996
Ангидрит CaSO ₄	1.1221	-0.5974	1.5739	-0.3324	11.0553	0	Schauble, Young, 2021
Барит BaSO ₄	0.9841	-0.5284	1.4137	-0.3065	10.5378	0	Schauble, Young, 2021
Нахколит NaHCO ₃	8.3082	-3.5920	6.5731	-0.7858	13.7585	0	Schauble, Young, 2021
Нитратин NaNO ₃	2.4492	-1.1958	2.7249	-0.4648	11.7580	0	Schauble, Young, 2021
Гематит Fe ₂ O ₃	0	0	0.0524	-0.0520	5.9923	0	Blanchard et al., 2015; Поляков и др., 2001
Гетит FeOOH	0	0	0.5279	-0.1875	7.1664	0	Blanchard et al., 2015
Мусковит KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	2.7471	-1.3188	3.4257	-0.3958	10.9522	0	Chacko et al., 1996
Магнетит Fe ₃ O ₄	69.7674	-21.3501	20.6729	-0.6777	7.0760	0	Cole et al., 2005; Blattner et al., 1999; Zhang et al., 1995; Man- dernack et al., 1999
Рутил ТіО ₂	0	0	0.1160	-0.0816	6.9304	0	Clayton, Kieffer, 1991; Крылов, Кузнецов, 2019
Анатаз ТіО ₂	0	0	0.1530	-0.0991	7.3428	0	Крылов, Кузнецов, 2019
Брукит ТіО2	0	0	0.1390	-0.0916	7.9088	0	Крылов, Кузнецов, 2019
Касситерит SnO ₂	0	0	0.0803	-0.0737	7.1760	0	Polyakov et al., 2005
Kopyнд Al ₂ O ₃	0	0	0.0360	-0.0891	9.0336	0	Крылов и др., 2017; Krylov, Evarestov, 2018
Кианит Al ₂ SiO ₅	0	0	0.2820	-0.1933	10.6647	0	Крылов и др., 2020
Силлиманит Al ₂ SiO ₅	0	0	0.1406	-0.1749	10.5148	0	Крылов и др., 2020
Андалузит Al ₂ SiO ₅	0	0	0.5500	-0.0757	10.1402	0	Крылов и др., 2020
Андрадит $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	0	0	0.4020	-0.1509	8.7247	0	Крылов, Глебовицкий, 2017
Пироп $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	0	0	0.56700	-0.92040	9.68511	0	Крылов, Глебовицкий, 2017
Спессартин Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	0	0	0.49900	-0.17598	9.33600	0	Крылов, Глебовицкий, 2017
Альмандин $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	0	0	0.53900	-0.18465	9.45295	0	Крылов, Глебовицкий, 2017
Уваровит $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	0	0	0.38500	-0.14749	8.71526	0	Крылов, Глебовицкий, 2017

Таблица 1. Окончание

факторов фракционирования изотопов кислорода выполнено при участии воды и углекислого газа (Chacko et al., 2001). Поэтому, корректный выбор β¹⁸О-факторов воды и углекислого газа имеет принципиальное значение для калибровки всего массива данных по кислородным изотопным равновесиям.

β¹⁸О-факторы H₂O. Для расчета кислородных В-факторов водяного пара использовали различные теоретические подходы. Расчеты на основе спектроскопических данных и молекулярных констант были проведены с учетом ангармонизма и взаимодействия колебаний и вращений (Bron et al., 1973; Richet et al., 1977). В последние годы расчеты были сделаны "из первых принципов" на основе функционала плотности (Hill et al., 2014 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021). Эти расчеты, выполненные различными методами, нахолятся в разумном согласии с друг другом. Коэффициенты аппроксимирующего полинома (4) использованные в GEOCHEQ_Isotope даны в табл. 1. Для жидкой воды ^{β18}О-факторы были получены (табл. 1) путем сложения кислоролных значений lnβ для водяного пара и экспериментальных величин lnα для равновесного фракционирования изотопов кислорода между жидкой H₂O и насыщенным паром (Horita, Wesolowski, 1994).

β¹⁸О-факторы СО₂ и растворенного неорганического углерода. Для углекислого газа ^{β18}О-факторы были рассчитаны таким же образом, как и для воды: из спектроскопических данных и молекулярных констант (Richet et al., 1977), из "первых принципов" (Hill et al., 2014, 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021). По этим данным были рассчитаны коэффициенты полинома (4) для О_{2(газ)} (табл. 1) Имеются также экспериментальные данные по равновесному фракционированые изотопов кислорода СО_{2(газ)} – H₂O_(жидкость) при 25°С, поскольку это значение используется при определении изотопного состава воды. Многочисленные эксперименты (ссылки приведены в Chacko et al., 2001) позволили IAEA Consultants Group рекомендовать для равновесного коэффициента фракционирования СО2(газ)-H2O(жидкость) значение 1.0412 при 25°С (Hoefs, 2018). Существуют также оценки для температурных диапазонов 5 – 100°С (Brenninkmeijer et al.,) и 130–350°С (Truesdell, 1974). Сравнение рассчитанных по данным GEOCHEQ_Isotope (табл. 1) коэффициентов равновесного изотопного фракционирования CO_{2(газ)}-H₂O_(жидкость) и соответствующих экспериментальных значений проведено на рис. 1. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными результатами.

Растворенный неорганический углерод представлен в *GEOCHEQ_Isotope* растворенными в воде карбонатными частицами: CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻.

В¹⁸О-факторы этих частиц были рассчитаны на основе функционала плотности из "первых принципов" (Hill et al., 2014, 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021). В базу данных GEOCHEQ Isotope (табл. 1) внесены результаты расчетов (Guo, Zhou, 2019), которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными (Beck et al., 2005). Экспериментальные данные для растворенных карбонатных частиц (Beck et al., 2005) хорошо согласуются с равновесными коэффициентами фракционирования между этими растворенными частицами и водой, рассчитанными по данным базы *GEOCHEO* Isotope (рис. 1). Следует подчеркнуть, что В¹⁸О-факторы для растворенной нейтральной частицы СО₂ приняты равными таковым в газовой фазе. Как расчетные, так и экспериментальные значения равновесного коэффициента фракционирования изотопов кислорода между углекислотой и водой для растворенной в воде и газофазной СО₂ различаются на ~0.1‰, т.е. на величину меньшую погрешности как измерений, так и расчетов (рис. 1).

Кислородные β-факторы карбонатных минералов

Фракционирование изотопов кислорода в системе кальцит-СО2. С точки зрения изотопной геохимии кальцит является, пожалуй, наиболее важным среди карбонатных минералов. Дело в том, что коэффициенты фракционирования изотопов кислорода, найденные в ходе экспериментов в "сухой" системе (без водного флюида) привязывают к кальциту (Chacko et al., 2001; Clayton, Kiffer, 1991). В этой связи представляется весьма важным оценка равновесного фракционирования в системе кальцит-CO₂, поскольку, как было показано в предыдущем разделе, для углекислого газа существует надежная оценка величины β^{18} О-фактора. Для кальцита, наблюдается хорошее согласие между результатами расчетов из "первых принципов" (Hill et al., 2014, 2020; Guo, Zhou, 2019; Schauble, Young, 2021) и расчетов, основанных на модельных спектрах колебаний решетки типа Киффер (Clayton, Kiffer, 1991; Chacko, Deines, 2008; Поляков, 2008). В GEOCHEO Iso*tope* в качестве β^{18} О-фактора приняты результаты расчетов из "первых принципов". Эти результаты совпадают при температурах выше 400 К с оценкой Р.Клейтона и С. Киффер (Clayton, Kiffer, 1991). Разница в величинах β¹⁸О-фактора кальцита, принятых в GEOCHEQ Isotope, и рассчитанных на основе модельного спектра Киффер в квазигармоническом приближении (Поляков, 2008) также значительно меньше разброса экспериментальных данных (рис. 2). Несколько больше разница между СаСО₃/СО₂ фракционной кривой, полученной Т. Чако и П. Дейнесом (Chacko, Deines, 2008), и фракционной кривой, рассчитан-



Рис. 1. Сравнение данных *GEOCHEQ_Isotope* по равновесным коэффициентам фракционирования изотопов кислорода в системе H₂O–CO₂ – растворенный неорганический углерод с экспериментальными определениями. Погрешность определения экспериментальных равновесных коэффициентов фракционирования изотопов кислорода не превышает размеров используемых значков.

ной по базе данных *GEOCHEQ_Isotope*. Это связано с занижением значения частоты эйнштейновского осциллятора $v_3 = 1460 \text{ см}^{-1}$ (Mironenko et al., 2018), что приводит к занижению β-фактора кальцита. Для β^{18} О-фактора кальцита этот эффект меньше, чем для β^{13} С-фактора. В целом, наблюдается согласие расчетов равновесного фракционирования кальцита в системе кальцит–CO₂, с использованием β^{18} О-фактора кальцита из базы данных *GEOCHEQ_Isotope* с экспериментальными данными по измерению равновесного коэффициента фракционирования изотопов кислорода в этой системе (рис. 2).

Кислородные изотопные эффекты между карбонатными минералами. Метод расчета коэффициентов полинома (4) для карбонатных минералов аналогичен методу, который был использован для их β^{13} С-факторов (Mironenko et al., 2018). Поскольку фракционирование между карбонатными минералами хорошо описывается моделью Т. Чако и П. Дейнеса (Chacko, Deines, 2008), но наблюдается занижение β^{18} О-факторов кальцита по сравнению со значениями, принятыми в *GEOCHEQ_Isotope* (рис. 2), то к значениям 10³lnβ для карбонатных минералов была добавлена раз-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

ница между значениями $10^{3}\ln\beta$ для кальцита, принятыми в базе данных *GEOCHEQ_Isotope*, и значениями для кальцита по модели Т. Чако и П. Дейнеса (Chacko, Deines, 2008):

$$\ln \beta_{\text{carb}} = \ln \beta_{\text{calc}} + \left(\ln \beta_{\text{carb}}^{\text{CD}} - \ln \beta_{\text{calc}}^{\text{CD}} \right) =$$

= $\ln \beta_{\text{carb}}^{\text{CD}} + \left(\ln \beta_{\text{calc}} - \ln \beta_{\text{calc}}^{\text{CD}} \right),$ (6)

где β_{carb} и $\beta_{calc} - \beta^{18}$ О-факторы карбонатного минерала и кальцита, использованные в базе данных *GEOCHEQ_Isotope*, а ln β_{carb}^{CD} и ln β_{calc}^{CD} – те же β -факторы, рассчитанные по модели Т. Чако и П. Дейнеса (Chacko, Deines, 2008). Коэффициенты полинома (4) для β^{18} О-факторов карбонатов, полученные в соответствии с (6), представлены в табл. 1.

На рис. 3 проведено сравнение фракционирования изотопов кислорода в системе доломит – вода по данным *GEOCHEQ_Isotope* с экспериментальными калибровками других авторов. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными значениями кислородного коэффициента равновесного фракционирования между доломитом и водой и расчетными величинами, найденными по базе данных *GEOCHEQ_Isotope* (рис. 3).



Рис. 2. Сравнение различных оценок равновесного коэффициента фракционирования изотопов кислорода в системе кальцит–CO₂.

Кислородные β-факторы в силикатах и оксидах в программном комплексе GEOCHEQ_Isotope

Многие применения геохимии стабильных изотопов связаны с использованием фракционирования изотопов кислорода в силикатах и оксидах. Коэффициенты полинома (4) для расчета β¹⁸О-факторов этих минералов, включенных в GEOCHEQ Isotope, представлены в табл. 1. Большинство из этих данных получено на основе расчетов из "первых принципов". С одной стороны, результаты этих расчетов хорошо согласуются с экспериментальными и эмпирическими данными, а с другой стороны, позволяют экстраполировать результаты на условия, недоступные в эксперименте. В ряде случаев требуется согласование результатов, полученных разными методами и авторами. Пример такого согласования дают калибровки β¹⁸О-факторов полиморфов TiO₂: рутила, анатаза и брукита. Расчеты В¹⁸О-факторов для этих полиморфов, выполненные из "первых принципов" с применением метода суперячеек (Крылов, Кузнецов, 2019), дают прекрасное согласие с эмпирической калибровкой этих геотермометров (Zack, Kooijman, 2017). Однако, β^{18} О-факторы рутила хуже согласуются с экспериментальными и эмпирическими оценками коэффициентов фракционирования изотопов кислорода для пар рутил-кварц и рутил-кальцит (рис. 4), чем калибровка рутила, рассчитанная на основании модельного спектра Киффер (Clayton, Kieffer, 1991). Для согласования различных калибровок мы применили прием аналогичный тому, который был использован для карбонатов. Мы оценили разницу между β¹⁸О-факторами рутила, полученных этими методами, и скорректировали В¹⁸О-факторы полиморфов TiO₂ на эту величину, сохранив тем самым калибровку геотермометров, основанную на этих полиморфах, и обеспечив удовлетворительное согласие с экспериментальными и эмпирическими оценками изотопных коэффициентов фракционирования рутил-кварц и рутил-кальцит.

При отборе калибровок β¹⁸О-факторов для включения их в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* большое внимание уделяли согласованию. Имен-



Рис. 3. Фракционирование изотопов кислорода в системе доломит – вода.



Рис. 4. К вопросу о согласовании β^{18} О-факторов для рутила.



Рис. 5. Сравнение β^{18} О-фактора для гроссуляра, рассчитанного различными методами, с экспериментальными данными.

но согласие в оценках значений β¹⁸О-факторов (или возможность их согласования), полученных разными методами является критерием их надежности.

Для определения ^{β18}О-факторов оксидов наряду со стандартными методами, упомянутыми выше, используются и новые подходы. В этих случаях особую важность приобретает верификация результатов, полученных новыми методами, за счет использования методов, уже зарекомендовавших себя надежными. Для оксидов, катионы которых имеют "мессбауэровский" изотоп, оказывается возможным оценка ^{β18}О-факторов по экспериментальным данным по гамма-резонансному рассеянию и теплоемкости. Таким образом, были измерены ^{β18}О-факторы гематита (Поляков и др., 2001) и касситерита (Polvakov et al., 2005). Для касситерита, такая проверка была сделана экспериментально, методом Нортропа-Клейтона (Hu et al., 2005), и методом эмпирической калибровки с использованием других изотопных геотермометров и оценки температуры по газово-жидкостным включениям (Macey, Harris, 2006). Проверка, для гематита может быть сделана из сравнения результатов расчета β^{18} О-факторов гематита, рассчитанного из "первых принципов" (Blanchard et al., 2015) и найденного из экспериментальных данных по температурному сдвигу в мессбауэровских спектрах и теплоемкости (Поляков и др., 2001). Эти оценки β^{18} О-фактора гематита практически совпадают: даже при комнатной температуре разница в значениях $10^3 \ln\beta$ составляет ~0.3 (0.4% от величины $10^3 \ln\beta$), а с повышением температуры становится еще меньше.

Подобное согласование может быть сделано и в случае гроссуляра, для которого существуют два расчета (Крылов, Глебовицкий, 2017; Schauble, Young, 2020), основанных на функционале плотности состояний, но использующие разные методики. В этом случае согласие несколько хуже (~3.3% от величины $10^3 ln\beta$), но остается приемлемым (рис. 5). Оба расчета хорошо согласуются с экспериментальным коэффициентом фракционирования гроссуляр—кальцит (Rosenbaum, Mattey, 1995, 1996) и гроссуляр — водный сверхкритический флюид. В *GEOCHEQ Isotope* принято усред-



Рис. 6. Равновесное фракционирование изотопов кислорода ($^{18}O/^{16}O$) для системы магнетит-H₂O.

ненное значение β^{18} О-фактора для гроссуляра по двум рассмотренным калибровкам (табл. 1).

Для использования β-факторов в базах данных необходимо их знание в широком интервале температур. Это чаще всего достигается в расчетных теоретических работах. Но иногда подобные расчетные данные отсутствуют. В этом случае возможно согласование результатов, полученных различными авторами. Для β¹⁸О-факторов подобная ситуация имеет место в случае магнетита. Имеются надежные экспериментальные определения равновесных коэффициентов фракционирования изотопов кислорода в системе магнетит- H_2O при температурах выше 300°C (Cole et al., 2004) и разрозненные данные по фракционированию изотопов в системе магнетит-вода при низких температурах (Blattner et al., 1999; Zhang et al., 1995; Mandernack et al., 1999). По этим экспериментальным данным мы построили интерполяционный полином вида (4) для фракционной кривой магнетит-H₂O (рис. 6). Для получения полинома для ^{β18}О-фактора магнетита коэффициенты полинома для H₂O (жидкость или свехкритический флюид (T > 647 K)) из табл. 1 сложили с коэффициентами полинома для фракционной кривой. По полученным полиномам построили температурную зависимость β^{18} О-фактора магнетита, которую для получения сглаженной кривой снова аппроксимировали полиномом вида (4). Результат представлен в табл. 1.

Мы рассмотрели основные принципы, методы и приемы согласования и построения базы кислородных изотопных данных в *GEOCHEQ_Isotope*. Более подробное рассмотрение конкретных случаев выходит за рамки настоящей статьи и относится скорее к инструкциям по применению этого программного комплекса.

СОВМЕСТНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КИСЛОРОДНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

В настоящее время *GEOCHEQ_Isotope* позволяет моделировать равновесные химические процессы с учетом кислородных и углеродных изотопных эффектов. В качестве примеров подобного мо-

1061

ПОЛЯКОВ и др.





При разных значениях pH наблюдается доминирование частиц разного вида. Кальцийсодержащие частицы дают незначительный вклад в общий карбонатный углерод. Только при низких pH доля CaHCO₃⁺ достигает 7%.



Рис. 8. Зависимость равновесных коэффициентов фракционирования изотопов кислорода (растворенный неорганический углерод—вода) и углерода (растворенный неорганический углерод—кальцит) от рН водного раствора.

делирования мы выбрали систему, аналогичную рассмотренной ранее (Mironenko et al., 2018). В целом методика расчета химических равновесий с учетом как углеродных, так и кислородных изотопных равновесий совпадает с той, которая применялась к моделям, включающим оценку только углеродных равновесных изотопных эффектов (Mironenko et al., 2018; Мироненко и др., 2021; Сидкина и др., 2019). Естественным изменением явилось добавление изотопа ¹⁸О в качестве независимого компонента и ¹⁸О-изотопологов в список веществ, для которых проводится минимизация энергии Гиббса. Кроме того, моляльность компонентов водного раствора рассчитывали по формуле (5).

В качестве примера использования GEOCHEQ Isotope мы рассчитали химические и изотопные равновесия в углекислой гидротермальной системе валового состава "1 моль CaO + + 1 кг H₂O + 1.4 моля CO₂" для температур 15, 25, 40°С и давления 40 бар в зависимости от водородного показателя рН кислотности. Соотношения ${}^{18}O/{}^{16}O$ и ${}^{13}C/{}^{12}C$ в системе отвечали природным распространенностям этих изотопов. Рассматривались ¹⁶О-, ¹⁸О-, ¹²С- и ¹³С-изотопологи кальцита, воды, CO₂(aq), HCO₃⁻, CO₃²⁻, CaCO₃(aq), СаНСО₃, СО₂(газ), СН₄(газ), Н₂О(газ). Для полобной системы имеется экспериментально-теоретическое исследование зависимости состава растворенного неорганического (карбонатного) углерода и равновесного фракционирования изотопов кислорода между растворенными карбонатными частицами и водой от pH (Beck et al., 2005). Между этим экспериментальным исследованием и карбонатной системой, которая рассмотрена в настоящей статье, есть очень незначительные отличия. При моделировании с использованием GEOCHEQ Isotope, мы рассматривали возможность появления растворенных частиц

CaCO₃(aq), CaHCO₃, в то время, как в работе (Beck et al., 2005) эти частицы не принимали во внимание. С другой стороны, при теоретическом моделировании в работе (Beck et al., 2005) учитывали присутствие в растворе частиц H₂CO₃. Следует подчеркнуть, что концентрация H₂CO₃ по результатам моделирования составляла ~0.2– 0.3% в общем количестве растворенного карбонатного углерода при pH < 5 и резко уменьшалась при понижении кислотности. Результаты моделирования состава карбонатных частиц средствами *GEOCHEQ_Isotope* представлены на рис. 7. Наблюдается хорошее согласие между результатами нашего моделирования с предшествующими результатами (Beck et al., 2005).

Доминирование той или иной формы растворенного карбонатного углерода в зависимости от рН с учетом разницы в значениях β^{18} O- и β^{13} C-факторов растворенных карбонатных частиц (табл. 1, рис. 1) определяет зависимость равновесных коэффициента фракционирования изотопов кислорода и углерода между общим растворенным неорганическим углеролом и сосуществующими фазами. Примеры таких зависимостей по результатам расчетов с использованием GEOCHEQ Isotope показаны на рис. 8. Для изотопов кислорода имеются надежные экспериментальные данные (Beck et al., 2005) по равновесному фракционированию растворенного карбонатного углерода и воды в интервале температур 15-40°С. Результаты нашего моделирования обнаруживают хорошее согласие с этими экспериментальными данными (рис. 8). Уменьшение обогащения растворенных карбонатов тяжелым изотопом кислорода относительно воды с ростом рН (рис. 8) объясняется последовательной сменой доминирующей карбонатной

формы в ряду $CO_2(aq) \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ наряду с тем, что равновесные факторы фракционирования этих карбонатных форм с водой (а значит и их $\beta^{18}O$ -факторы) уменьшаются в той же последовательности (рис. 1). Для изотопов углерода имеет место обратная ситуация: $\beta^{13}C$ -факторы указанных карбонатных форм имеют обратный порядок (Mironenko et al., 2021) и, поэтому, обеднение растворенного карбонатного углерода тяжелым изотопом ¹³C уменьшается с ростом рН. Причем углеродный изотопный сдвиг между растворенныч карбонатным углеродом и кальцитом при высоких рН претерпевает инверсию, поскольку значения $\beta^{13}C$ -фактора для доминирующей карбонатной формы CO_3^{2-} больше, чем для кальцита (рис. 8).

выводы

Представлено расширение базы данных и программного комплекса *GEOCHEQ_Isotope*, предназначенного для одновременного моделирования химических и изотопных равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса, на расчет изотопных равновесий кислорода. Также, как и в случае изотопов углерода, представленная версия основана на формализме β-фактора в приближении. идеальной смеси изотопов.

Представленная версия *GEOCHEQ_Isotope* использует базу данных *GEOCHEQ* (Мироненко и др., 2000) для описания неизотопных термодинамических свойств веществ. Энергия Гиббса для изотопологов рассчитывается по известным значениям β -факторов в соответствии с уравнением (1). При этом учитывается аддитивная связь между ln β соединения в целом и ln β_i однозамещенных изотопологов.

Проведена адаптация расчетных алгоритмов на случай использования изотопов кислорода и

повышения точности расчетов. В частности, в уравнении для расчета моляльности учтено присутствие изотополога $H_2^{18}O$.

Проведен критический анализ, оптимизация и согласование имеющейся информации по равновесным факторам фракционирования изотопов кислорода. Температурные зависимости углеродных β-факторов унифицированы в виде полиномов (4) по степеням обратной температуры (табл. 1).

Применение комплекса *GEOCHEQ_Isotope* к совместному расчету химических кислородных и углеродных изотопных равновесий протестировано на моделировании зависимости состава растворенных карбонатных частиц и коэффициента равновесного фракционирования ¹⁸O/¹⁶O между растворенным карбонатным углеродом и водой от pH раствора. Получено хорошее согласие с экспериментальными результатами (Beck et al., 2005). С увеличением pH обогащение растворенного карбонатного углерода тяжелым изотопом ¹⁸O уменьшается за счет последовательной смены доминирующей

карбонатной формы в ряду $\mathrm{CO}_2(\mathrm{aq}) \to \mathrm{HCO}_3^- \to$

 $\rightarrow CO_3^{2^-}$, характеризующейся меньшим значением $\beta^{18}O$ -фактора ($\beta^{18}O_{CO_2} > \beta^{18}O_{HCO_3^-} > \beta^{18}O_{CO_3^{2^-}}$). Для углерода рост рН приводит к увеличению коэффициента фракционирования растворенный карбонатный углерод–кальцит, поскольку $\beta^{13}C_{CO_2} < \beta^{13}C_{HCO_3^-} < \beta^{13}C_{CO_3^{2^-}}$. При этом при высоких значениях рН (~11) происходит инверсия равновесного изотопного сдвига и растворенный неорганический углерод обогащен изотопом ^{13}C относительно кальцита.

Исследование выполнено в рамках госзадания ГЕОХИ РАН (№ 0137-2019-0015) и частично поддержано РФФИ грант № 19-05-00865а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Банникова Л.Н., Гричук Д.В., Рыженко Б.Н. (1987) Расчеты химических и изотопных равновесий в системе С–Н–О и их использование при изучении окислительно-восстановительных реакций в гидротермальных условиях. *Геохимия* (3), 416-428.

Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. (1957) Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена. *Успехи химии* **26**,1434-1468.

Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра. 372 с.

Галимов Э.М. (1974) Приближенный способ нахождения термодинамических изотопных факторов соединений углерода. *Журнал физической химии.* **48**, 290-296.

Галимов Э.М. (1981) Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука. 248 с.

Галимов Э.М. (1982) Принцип аддитивности в изотопной термодинамике. *Геохимия* (6) 767-779. Галимов Э.М. (2006) Органическая геохимия изотопов. Вестник РАН 76, 978-988.

Гричук Д.В. (1987) Оценка свободных энергий Гиббса изотопных форм соединений. *Геохимия* (2), 178-191.

Гричук Д.В. (1988) Изотопно-химическая термодинамическая модель гидротермальной системы. ДАН СССР **298** (5), 1222-1225.

Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир. 304 с.

Гричук Д.В., Леин А.Ю. (1991) Эволюция океанской гидротермальной системы и изотопный состав серы сульфидов. *ДАН СССР*, **318**(2), 422-425.

Крылов Д.П., (2019) Кислородные и кремниевые β-факторы циркона, определенные из первых принципов. *Петрология*. **27**, 420-430.

Крылов Д.П., Глебовицкий В.А. (2017) Факторы фракционирования ¹⁸O/¹⁶O гранатов на основе расчетов изотопных сдвигов частот колебаний. *ДАН* **475**(3), 306-309.

Крылов Д.П., Глебовицкий В.А., Акимова Е.Ю. (2017) Факторы фракционирования ¹⁸О/¹⁶О корунда на основе расчетов изотопных сдвигов частот колебаний. *Геохимия* (6), 571-576.

Крылов Д.П., Кузнецов А.Б. (2019) Изотопное фракционирование в полиморфах TiO_2 (рутил, анатаз, брукит), определенное из "первых принципов". *ДАН* **489**(1), 62-64.

Крылов Д.П., Кузнецов А.Б., Гаврилова А.А. (2020) Изотопное фракционирование и влияния давления на ${}^{18}O/{}^{16}O$ в полиморфных модификациях кианит-силлиманит-андалузит (Al₂SiO₅): моделирование из "первых принципов". ДАН. Науки о Земле **491**(2), 56-59.

Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. (2000) GEOCHEQ – комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов. *Вестник ОГГГГН РАН.* **5**(15). (URL: http://www.scgis.ru/russian/ cp1251/h_dggms/5_000/term10).

Мироненко М.В., Сидкина Е.С., Поляков В.Б., (2021) Равновесно-кинетический расчет серпентинизации оливина. Сопоставление с модельным экспериментом. *Геохимия* **66**(1), 37-44.

Mironenko M.V., Sidkina E.S. and Polyakov V.B. (2021) Equilibrium-Kinetic Calculation of Olivine Serpentinization. A Comparison with the Model Experiment. *Geochem. Int.* **59**(1), 32-39.

Поляков В.Б. (1987) Изотопный фактор соединений, содержащих несколько атомов одного элемента. *Гео-химия*. (7), 104-044.

Поляков В.Б. (1993) Об идеальности смесей изотопов в твердых телах. *Журнал физической химии* **67**,47-73.

Поляков В.Б. (2008) Равновесные факторы фракционирование изотопов кальцита. Экспериментальные исследования эндогенных процессов.: Памяти академика В.А. Жарикова. (Под ред. Рябчикова И.Д., Шаповалова Ю.Б., Осадчего Е.Г.) Черноголовка, Редакционноиздательский отдел ИПХФ РАН, 20-16.

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

Поляков В.Б., Минеев С.Д., Гуревич В.М., Храмов Д.А., Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. (2001). Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения равновесных изотопных констант. Гематит. *Журнал физической химии* **75**, 1017-1021.

Устинов В.И., Гриненко В.А., Знаменский В.С. (1988) Генетическое значение интраструктурного распределения изотопов кислорода в алунитах Курильских островов. *ДАН СССР*, **302**(2), 410-412.

Agrinier P. (1991) The natural calibration of ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ geothermometers: Application to the quartz-rutile pair. *Chem. Geol.* **91**, 49-64.

Beck W.C., Grossman E.L., Morse J.W. (2005) Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15, 25 and 40°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3493-3503.

Bigeleisen J, Mayer MG (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Phys. Chem.* **13**, 261-267.

Blanchard M., Dauphas N., Hu M., Roskosz M., Alp E., Golden D., Sio C., Tissot F., Zhao J., Gao L. (2015) Reduced partition function ratios of iron and oxygen in goethite. *Geochim Cosmochim Acta* **151**, 19-33.

Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F., Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6565-6578.

Blattner P., Braithwaite W.R., Glover R.B. (1983) New evidence on magnetite oxygen isotope geothermometers at 175°C and 112°C in Wairakei steam pipelines (New Zealand). *Isotope Geosci.* **1**, 195-204.

Brenninkmeijer C.A.M, Kraft P., Mook W.G. (1983) Oxygen isotope fractionation between CO_2 and H_2O . *Isotope Geosci.* **1**, 181-190.

Bron, J., Chang, C.F., Wolfsberg, M., (1973). Isotopic partition function ratios involving H_2 , H_2O , H_2S , HSe and NH_3 .28a, 129-136.

Chacko T., Cole D.R., Horita J. (2001) Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **43**, 1-81.

Chacko T., Deines P. (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3642-3660.

Chacko T., Mayeda T. K., Clayton R. N., Goldsmith J. R. (1991) Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2867-2882.

Clayton R.N., Jones B.F., Berner R. A. (1968) Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 41-32.

Clayton R.N., Kieffer S.W. (1991) Oxygen isotopic thermometer calibrations. In: *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein.* (eds. Taylor, H.P., Jr., O'Neil J.R. Kaplan I.R.) The Geochemical Society Division of Sciences, Mathematics and Engineering Trinity University, San Antonio, Texas, Lancaster Press. 3-10.

Coplen T.B. (2007) Calibration of the calcite-water oxygen isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3948-3957.

de Capitani C., Brown T.H. (1987) The computation of chemical equilibrium in complex systems containing nonideal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**. 2639-2152.

Dove M.T., Winkler B., Leslie M., Harris M.J., Salje E.K.H. (1992) A new interatomic model for calcite: applications to lattice dynamics studies, phase transition, and isotopic fractionation. *Am. Mineral.* **77**, 244-250.

Galimov, E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. Organic Geochemistry 37, 1200-1262.

Guo W., Zhou C. (2019) Triple oxygen isotope fractionation in the DIC-H₂O-CO₂ system: A numerical framework and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **246**, 541-564.

Hill P.S., Schauble E.A., Tripati A.K. (2020) Theoretical constraints on the effects of added cations on clumped, oxygen, and carbon isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **269**, 496-539.

Hill P.S., Tripati A.K., Schauble E.A. (2014) Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 61-52.

Horita J. (2014) Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite—water— CO_2 to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **129**, 111-124.

Horita J., Clayton R.N. (2007) Comment on the studies of oxygen isotope fractionation between calcium carbonates and water at low temperatures by Zhou and Zheng (2003; 2005). *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3131-3135.

Horita, J., Wesolowski, D.J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3425-3437.

Hu G., Clayton R.N., Polyakov V.B., Mineev S.D. (2005) Oxygen isotope fractionation factors involving cassiterite (SnO2): II. Determination by direct isotope exchange between cassiterite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1301-1305.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Comp. Geosci.* **18**, 899-947.

Kieffer S.W. (1979) Thermodynamic and lattice vibrations of minerals: 3.Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates models. *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 35-59.

Kim S.-T., O'Neil J.R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461-3475.

Krylov D.P., Evarestov R.A. (2018) Ab initio (DFT) calculations of corundum (α -Al₂O₃) oxygen isotope fractionation. *Eur. J. Minera* **1**. **30**, 1063-1070.

Macey P., Harris H. (2006) Stable isotope and fluid inclusion evidence for the origin of the Brandberg West area Sn–W vein deposits, NW Namibia. *Miner. Deposita* **41**, 671-690.

Mandernack K.W., Bazylinski D.A., Shanks W.C. III, Bullen T.D. (1999) Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria. *Science* **285**, 1892-1896.

Matsuhisa Y, Goldsmith JR, Clayton RN (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 ϵ C and 15 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 173-182.

1065

Matthews A., Katz A. (1977) Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1431-1438.

Matthews A. (1994) Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks. J. Metam. Geol. 12, 211-219.

Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous Calculation of Chemical and Isotope Equilibria Using the GEOCHEQ_Isotope Software: Carbon Isotopes. *Geochem. Int.* **56**(13), 1354-1367.

Northrop D.A., Clayton R.N. (1966) Oxygen-isotope fractionations in systems containing dolomite. *J. Geol.* **74**, 174-196.

Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* **67**, 551-578.

Patel A., Price G. D., Mendelssohn M. J. (1991) A computer simulation approach to modelling the structure, thermodynamics and oxygen isotope equilibria of silicates. *Phys. Chem. Minerals* **17**, 690-699.

Polyakov V.B., Horita J. (2021) Equilibrium carbon isotope fractionation factors of hydrocarbons: Semi-empirical force-field method. *Chem. Geol.* **559**, 119948.

Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1994) Effect of pressure on the equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4739-4750.

Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R. N., Hu G. (2005) Oxygen isotope equilibrium factors involving cassiterite (SnO2). I: Calculation of reduced partition function ratios from heat capacity and X-ray resonant studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1287-1300.

Richet P., Bottinga Y., Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5**, 65-110.

Rosenbaum J.M. (1994) Stable isotope exchange between carbon dioxide and calcite at 900°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3747-3753.

Rosenbaum J.M., Mattey D.P (1995) Equilibrium garnetcalcite oxygen isotope fractionation. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 2839-2842.

Schauble E.A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral.Geochem.* 55, 65-111.

Schauble E.A., Young E.D. (2021) Mass Dependence of Equilibrium Oxygen Isotope Fractionation in Carbonate, Nitrate, Oxide, Perchlorate, Phosphate, Silicate, and Sulfate Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **86**, 137-178.

Schmidt M., Xeflide S., Botz R., Mann S. (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate

and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4665-4674.

Schütze H. (1980) Der isotopenindex – eine Inkrementenmethode zur nдherungsweisen Berechnung von Isotopenaustauschgleichgewichten zwischen kristallinen Substanzen. *Chem. Erde* **39**, 321-334.

Sidkina E.S., Mironenko M.V., Polyakov V.B. (2020) Calculation of serpentinization of olivin. Verification of the equilibrium-kinetic model. *Experiment in Geosciences* **26**(1), 100-104.

Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1969) The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 987-996.

Taylor B.E. (1976) Origin and significance of C-O-H fluids in the formation of Ca-Fe-Si skarn, Osgood Mountains, Humboldt County, Nevada. PhD Dissertation, Stanford University, 214 c.

Truesdell A.H. (1974) Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures: Consequences for isotope geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 387-396.

Urey H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. (London) 56-81.

Vasconcelos C., McKenzie J. A. (1997) Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio De Janeiro, Brazil). *J. Sediment. Res.* **67**, 378-390.

Zack T., Kooijman E. (2017) Petrology and geochronology of rutile. *Rev. Mineral. Geochem.* **83**, 443-467.

Zhang C., Liu S., Phelps T.J., Cole D.R., Horita J., Fortier S.M., Elless M., Valley J.W. (1997) Physiochemical, mineralogical, and isotopic characterization of magnetiterich iron oxides formed by thermophilic iron reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4621-4632.

Zheng Y.-F. (1991) Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1079-1091.

Zheng Y.-F. (1999) Calculation of oxygen isotope fractionation in minerals. *Episodes* **22**, 99-106.

Zhou G.-T., Zheng Y.-F. (2003) An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 387-399.

Zhou G.-T., Zheng Y.-F. (2005) Effect of polymorphic transition on oxygen isotope fractionation between aragonite, calcite and water. *Am. Mineral.* **90**, 1121-1130.

О НЕКОТОРЫХ БАЗОВЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ЭВОЛЮЦИИ ВСЕЛЕННОЙ НА ПЕРВЫХ ЭТАПАХ ЗАРОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

© 2021 г. Л. А. Грибов^{а, *}, В. И. Баранов^а, И. В. Михайлов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: l_gribov@mail.ru Поступила в редакцию 04.02.2021 г. После доработки 21.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Рассмотрены некоторые общие положения физической теории строения и свойств молекул и химических превращений, которые приводят к выводам, согласующимся с наблюдаемыми особенностями процессов эволюции молекулярного мира. Показано, что высокая плотность энергетических уровней, достижимая только в больших и сложных молекулярных объектах, резко увеличивает вероятность реакций и структурных перестроек и приводит к заметному снижению энергии активации. Приведен пример построения математической модели многоступенчатого процесса, включающего в себя внутримолекулярные переходы, сопровождающиеся поглощением или излучением электромагнитных волн, и реакционные превращения – мономолекулярные (структурная изомеризация), синтез и разложение.

Ключевые слова: молекулярные превращения, эволюция биосферы, математическое моделирование **DOI:** 10.31857/S0016752521110029

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа выполнена в рамках широкого круга исследований, направленных на объяснение и описание эволюционных процессов и их свойств (Галимов, 2008а, 2013), и является прямым продолжением опубликованных ранее в журнале Геохимия статей (Грибов, 2007: Грибов, Михайлов, 2010; Грибов и др., 2012; Баранов и др., 2013; Грибов, Баранов, 2014; Баранов и др., 2016; Баранов и др., 2016а; Грибов и др., 2018; Baranov, Gribov, 2014). Следует особо отметить, что существенной причиной возросшего интереса к изучению различных аспектов возможности появления и существования наблюдаемых в течение миллиардов лет устойчивых процессов превращения части материи во все более высокоорганизованные формы стало появление концепции устойчивого упорядочения академика РАН Эрика Михайловича Галимова (Галимов, 2001, 2008; Galimov, 2004).

В наших прежних работах показано, что описание важнейших экспериментальных фактов эволюционного развития Вселенной на первых стадиях образования молекулярного мира возможно с помощью математических моделей, в основе которых лежит понятие о причинно-следственных связях, явным образом прослеживающихся в процессах эволюции. Важнейшей особенностью таких моделей, представимых в виде цепочек импликаций разной сложности с количественными характеристиками в виде вероятностей превращений, является их опора на фундаментальный физический закон — второе начало термодинамики. То обстоятельство, что отправляясь от общего положения физики — монотонного возрастания энтропии, — удается прийти к тем же закономерностям, что и наблюдаемые особенности эволюционных процессов окружающего мира, свидетельствует не только о корректности предложенного подхода, но и о том, что законы эволюции не являются случайными, а вполне согласуются с базовыми физическими утверждениями.

Еще одним важнейшим результатом наших исследований является ответ на принципиальный вопрос о вероятностях образования тех или иных молекулярных объектов из сгустка атомов, локализованных в малой области пространства (Баранов и др., 2013). Проблема заключается в том, что молекулы имеют вполне определенные структуры, и такое расположение атомов, в результате которого могут сразу образоваться, например, плоские молекулы бензола, представляется очень маловероятным. Вопрос снимается, если учесть, что уже сравнительно малые молекулы (а в открытом космосе сейчас обнаружены и весьма крупные (Tielens, 2013; Endres et al., 2016;



Рис. 1. Иллюстрация возрастания плотности уровней при увеличении ширины потенциальных ям: показаны ямы, имеющие одинаковую глубину, но разную ширину, и соответствующие возможные энергетические состояния.

Мcguire et al., 2018)) имеют большое число структурных изомеров. Появление любого такого изомера уже не случайно, а закономерно, и может привести в результате мономолекулярной реакции к появлению структур, сильно отличающихся от начальной. Также было показано, что на ранних стадиях эволюции молекулярного мира образование ациклических (протяженных) структур, является более вероятным, чем циклических (свернутых, объемных) (Баранов и др., 2016).

В настоящей работе рассмотрен важнейший вопрос о причинах, приводящих к малым энергиям активации многих биохимических реакций, и показано, что некоторые разработанные в физической теории строения и свойств молекул положения могут быть с успехом применены для заполнения промежутков в логике общей эволюционной теории развития Вселенной.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

Все процессы в микромире подчиняются законам не классической, а квантовой теории. Последняя базируется на представлении о дискретных уровнях энергии. В свою очередь, такие дискретные энергетические состояния возникают тогда, когда на понимаемое в широком смысле движение частиц накладываются определенные ограничения. В теории вводится понятие потенциальной ямы и считается, что устойчивый молекулярный объект находится внутри ямы. Принципиально важно, что количество уровней (возможных состояний, в которых может находиться система) в яме зависит от ее глубины, ширины и размерности (числа степеней свободы).

Увеличение плотности уровней в ямах одинаковой глубины, имеющих разную ширину, иллюстрирует рис. 1. Все расчеты, результаты которых приводятся здесь и далее, выполнены в среде MATLAB (https://www.mathworks.com), в том числе с помощью пакета программ Chebfun (http:// www.chebfun.org).

Число уровней (состояний системы) увеличивается также с ростом числа степеней свободы молекулярного объекта, т.е. при его усложнении. На рис. 2 показано как меняется плотность уровней гармонического осциллятора в одном и том же энергетическом промежутке при увеличении размерности осциллятора.

Глубина ямы для молекул определяется энергией электронно-ядерных взаимодействий, которая возрастает при увеличении числа атомов. Получается, что чем сложнее молекулярный объект, тем более плотно (на меньших расстояниях друг от друга) расположены энергетические уровни в ямах. Это очень важный фактор, определяющий, как увидим ниже, увеличение вероятности превращений (химических реакций) с участием крупных молекул по сравнению с малыми.

Каждому уровню энергии (состоянию системы) отвечает своя волновая функция. Квадрат волновой функции определяет вероятность нахождения частицы в единичном объеме в окрестности некоторой точки пространства, и его величина быстро падает до нуля за пределами ямы, что хорошо видно на рис. 3.

В результате химической реакции одни устойчивые объекты (исходные молекулы) превращаются в другие, тоже устойчивые. В теории такой процесс в простейшем случае мономолекулярной реакции описывается как переход из одной потенциальной ямы в другую. В том случае, когда ямы расположены достаточно близко друг к другу, могут возникнуть уровни с волновыми функциями, отличными от нуля в пределах не одной ямы, а сразу двух. Такая ситуация показана на рис. 4. В центре рисунка изображена двухминимумная потенциальная яма, образующаяся при сближении показанных по краям потенциалов, имеющих две пары состояний с очень близкими


Рис. 2. Иллюстрация возрастания плотности уровней при увеличении размерности: показаны энергетические уровни гармонического осциллятора, имеющего одну (1), две (2) и шесть (3) степеней свободы.

(но не равными) энергиями. Первую пару составляют состояние 1 левой ямы и состояние 0 правой ямы, вторую — состояние 2 левой ямы и состояние 1 правой ямы. Хорошо видно, что, если для первой пары состояний каждая их двух волновых функций локализована только в пределах своей ямы, то для второй пары состояний, энергии которых значительно ближе к барьеру, наблюдается размазывание обеих волновых функций по всей области двухминимумного потенциала. Возникающий дублет (резонансный уровень) определяет возможность химического (структурного) превращения — перехода из одной ямы в другую.

На рис. 4 волновые функции, нулевые значения которых совмещены с энергиями соответствующих состояний, намеренно изображены не только внутри ям, но и далеко за их пределами. Это с одной стороны сделано для иллюстрации близости энергий состояний в упоминавшихся выше парах уровней правой и левой ям, а с другой является попыткой показать уменьшение энергии уровней в двухминимумном потенциале по сравнению с отдельными ямами. Такое уменьшение особенно выражено для второй пары состояний и хорошо видно на рис. 5, который является увеличенным участком рис. 4.

Характеристики потенциалов, показанных на рис. 4 и 5, специально подобраны таким образом, чтобы появлялись пары уровней имеющих очень близкие энергии. Очевидно, что в ямах с небольшим числом уровней достаточная для возникновения резонанса близость энергий состояний является маловероятной. Именно поэтому такую важную роль играет большая плотность уровней в сложных молекулах, которая резко повышает ве-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

роятность резонанса. Одновременно уменьшаются и энергия уровня, и энергия активации реакции. Отсюда следует, что для начала того, что принято называть жизнью, эволюция молекулярного мира должна от стадии простых малых молекул перейти в стадию крупных.

В общей физической теории химических реакций показано, что в полном соответствии с экспериментом реакции с участием крупных молекул возможны только тогда, когда имеются так называемые реакционные центры (Баранов и др., 2013; Грибов, Баранов, 2012а; Баранов и др., 2016а). Это малые участки сложных молекулярных объектов, где и происходят перестановки атомов, приводя-



Рис. 3. Энергетические уровни и волновые функции для (гауссовой) потенциальной ямы. Нулевые значения волновых функций совмещены с энергиями соответствующих состояний.



Рис. 4. Волновые функции для двухминимумной потенциальной ямы (в центре). Нулевые значения волновых функций совмещены с энергиями соответствующих состояний. Для сравнения по краям показаны те же потенциальные ямы, находящиеся на большом расстоянии друг от друга и уровни энергии в них. Состояния 1 левой ямы и 0 правой, а также 2 левой ямы и 1 правой образуют пары с близкими энергиями.



Рис. 5. Участок рисунка 4, отвечающий области энергий состояний второй пары (уровень 2 левой ямы и уровень 1 правой), волновые функции которых отличны от нуля в обеих частях двухминимумного потенциала (в центре). Справа и слева для сравнения показано положение уровней энергии в левой и правой яме по отдельности.

щие к превращению исходных структур в продукты. Реакционные центры с большей вероятностью образуются на концах протяженных (ациклических), т.е. вытянутых в одном направлении молекул (участков молекул), чем в объемных (циклических). А, как уже говорилось во Введении, согласно теории ациклические молекулы образуются на ранних стадиях с большей вероятностью, чем циклические (объемные) (Баранов и др., 2016).

Все биохимические реакции происходят в жидкой конденсированной среде. Для протекания реакции требуется, чтобы, во-первых, до реакции реагирующие частицы были подвижными и в результате хаотического движения они могли встретиться друг с другом, а во-вторых, число реагирующих частиц в объеме было достаточно велико.

На основании всего вышесказанного можно сделать следующие выводы. Во-первых, реакции происходят в ограниченной области пространства в конденсированной среде (жидкости). Вовторых, в реакциях должны участвовать крупные молекулы протяженной структуры. В-третьих, реакционные центры в таких молекулах должны быть расположены на концах структур. Все это точно соответствует эксперименту. Можно, поэтому, заключить, что для объяснения особенностей биохимических реакций не надо вводить какие-то новые химические силы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ РЕАКЦИЙ

В предыдущем разделе показано, что общие положения физической теории химических реакций приводят к заключениям общего характера, согласующимся с наблюдаемыми закономерностями эволюции молекулярного мира. Рассмотрим теперь, как современное состояние теории позволяет изучать особенности развития процессов (в том числе и геохимических) любой сложности во времени на примере построения системы кинетических уравнений для описания многоступенчатого превращения, схема которого показана на рис. 6.

Будем считать, что в результате внешнего воздействия на ансамбль исходных молекул (состояния 1, 2 и 3) заселяется возбужденное состояние 1. Величину этой заселенности удобно принять равной единице. Так как уровень 2 резонансный (общий для двух ям), то в процессе релаксации становятся возможными переходы на уровень 4 второй молекулы — структурного изомера исходной. Этот изомер является неустойчивым (переходная структура) и распадается на две части – одной соответствует состояние 5, другой – состояния 6, 7и 8. Для последней снова возможен изомерный переход, так как уровень 7 резонансный. Уровни 8 и 9 являются основными состояниями структурных изомеров, имеющих меньшее число атомов, чем первая (исходная) и вторая (неустойчивая) молекулы. Появляющиеся в ходе многоступенчатого процесса структуры с уровнями 5 и 9 способны вступать в реакцию присоединения с образованием молекулы 10 с тем же числом атомов, что и исходная, т.е. структура 10 является изомером первой молекулы (описываемой уровнями 1, 2 и 3). Таким образом, последовательность превращений, показанная сплошными линиями, включает в себя внутримолекулярные переходы между уровнями энергии, две реакции структурной изомеризации (два резонансных уровня), одну реакцию разложения и одну реакцию присоединения. Конечными состояниями являются состояния 3, 8, 10 и одно из состояний 5 или 9 (в зависимости от соотношения вероятностей превращений).

В системе дифференциальных уравнений для описания развития многоступенчатого процесса во времени должны быть учтены все четыре перечисленных выше типа превращений.

Реакция разложения исходного состояния 4 (Ван-дер-Ваальсова комплекса, способного к распаду с вероятностью α), в результате которой появляются компоненты 5 и 6, описывается системой трех уравнений

$$dn_4/dt = -\alpha n_4, \ dn_5/dt = \alpha n_4, \ dn_6/dt = \alpha n_4.$$

Вероятность реакции присоединения β определяется вероятностью одновременного нахождения структур 5 и 9 в одном и том же малом объеме V. Последняя равна произведению вероятностей нахождения объеме V частиц 5 и 9 по отдельности: n_5n_9/V^2 . Тогда процесс появления новой молекулы 10 можно охарактеризовать также системой трех уравнений

$$dn_5/dt = -\beta n_5 n_9,$$

$$dn_9/dt = -\beta n_5 n_9, \quad dn_{10}/dt = \beta n_5 n_9$$

Для внутримолекулярного перехода между двумя нерезонансными уровнями, например, 1 и 3 с

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021



Рис. 6. Схема многоступенчатого процесса, включающего в себя внутримолекулярные переходы, структурные перестройки и химические реакции. Цифрами 1-11 обозначены номера уровней, которые соответствуют последовательности превращений и могут относиться к разным молекулярным объектам. Пунктирными линиями показано расширение схемы превращений для моделирования реакции третьего порядка.

заселенностями n_1 и n_3 , характеризующегося вероятностью p_{13} , изменение заселенностей состояний записывается в виде

$$dn_1/dt = -p_{13}n_1, \ dn_3/dt = p_{13}n_1.$$

Для внутримолекулярных переходов между двумя уровнями, один из которых резонансный, например, $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ или $2 \rightarrow 4$ следует учитывать, что резонансный уровень является не просто общим для двух ям (в многоминимумных потенциалах все уровни энергии общие), но и имеет волновую функцию, локализованную (отличную от нуля) в области обеих ям (пример такой функции показан на рис. 5 предыдущего раздела). В результате получается дублет с близкими энергиями, функции которого имеют вид, с хорошей степенью точности отвечающий выражению ($\phi_i \pm \phi_i$)/ $\sqrt{2}$, где ϕ_i и ϕ_i — участки функций, локализованные в левой и правой ямах. При такой форме волновых функций переход из состояния 1 с функцией, локализованной в пространстве только левой ямы, на уровень дублета (состояние 2) создает условия дальнейшего развития процесса в двух направлениях – на нижележащие уровни 3 и 4 с функциями, локализованными только в левой и правой ямах соответственно. Переход $2 \rightarrow 4$ отвечает появлению структурной формы (в нашем случае неустойчивой), являющейся продуктом химической реакции, необходимым условием которой можно считать существование состояния с "размазанной" волновой функцией.

Расстояние между уровнями энергии дублета мало, и вместо дублета можно ввести один дважды



Рис. 7. Временные зависимости заселенностей уровней энергии в схеме превращений, показанной на рис. 6 сплошными линиями, полученные для начальных условий $n_1(0) = 1$, $n_2(0) = 0$, ..., $n_{10}(0) = 0$. Нумерация кривых соответствует нумерации уровней на рис. 6.

вырожденный уровень с энергией $E = (E_i + E_j)/2$. Для квадрата волновой функции резонансного уровня можно записать

$$\varphi_i^2 \cos^2 \omega t + \varphi_i^2 \sin^2 \omega t$$

и говорить о безызлучательном переходе из левой ямы в правую (Грибов, Баранов, 2006; Грибов и др., 2019).

Это означает, что вероятности переходов на уровни дублета ($1 \rightarrow 2$) и с них ($2 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$) будут зависеть от величины частоты квантовых биений ω и определяться квадратами матричных элементов дипольного момента, умноженными на осциллирующие функции $\cos^2 \omega t$ или $\sin^2 \omega t$. Выбор конкретного множителя определяется начальными условиями, т.е. направлением химического превращения (Грибов, Баранов, 2006). Для переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ между уровнями энергии исходного вещества (донора) вероятность перехода умножается на $\cos^2 \omega t$, а для перехода $2 \rightarrow 4$ между уровнями продукта реакции (акцептора) – на $\sin^2 \omega t$:

$$dn_{1}/dt = -p_{12}n_{1}\cos^{2}\omega t, \quad dn_{2}/dt = p_{12}n_{1}\cos^{2}\omega t,$$

$$dn_{2}/dt = -p_{23}n_{2}\cos^{2}\omega t, \quad dn_{3}/dt = p_{23}n_{2}\cos^{2}\omega t,$$

$$dn_2/dt = -p_{24}n_2\sin^2\omega t, \ dn_4/dt = p_{24}n_2\sin^2\omega t.$$

Все вышесказанное позволяет записать систему дифференциальных уравнений первого порядка, описывающую сложный многоступенчатый процесс превращений, в виде

$$\begin{cases} dn_1/dt = -p_{12}n_1\cos^2\omega_2 t - p_{13}n_1 \\ dn_2/dt = (p_{12}n_1 - p_{23}n_2)\cos^2\omega_2 t - p_{24}n_2\sin^2\omega_2 t \\ dn_3/dt = p_{13}n_1 + p_{23}n_2\cos^2\omega_2 t \\ dn_4/dt = p_{24}n_2\sin^2\omega_2 t - \alpha n_4 \\ dn_5/dt = \alpha n_4 - \beta n_5 n_9 \\ dn_6/dt = \alpha n_4 - p_{67}n_6\cos^2\omega_7 t - p_{68}n_6 \\ dn_7/dt = (p_{67}n_6 - p_{78}n_7)\cos^2\omega_7 t - p_{79}n_7\sin^2\omega_7 t \\ dn_8/dt = p_{68}n_6 + p_{78}n_7\cos^2\omega_7 t \\ dn_9/dt = p_{79}n_7\sin^2\omega_7 t - \beta n_5 n_9 \\ dn_{10}/dt = \beta n_5 n_9 \end{cases}$$

Важно отметить, в общей физической теории химических реакций разработаны методы и алгоритмы расчета вероятностей переходов (p_{ij}) и частот квантовых биений (ω_2 и ω_7), являющихся параметрами системы (Грибов и др., 2019). Оценки величин других параметров (вероятности α и β) также могут быть получены средствами теории.

Результат решения системы уравнений будет зависеть от начальных условий. Как уже говорилось выше, в нашем случае естественно принять $n_1(0) = 1, n_{2,...,10}(0) = 0$. Полученные временные зависимости заселенностей уровней энергии молекул показаны на рис. 7. Видно, что сохранится определенное число исходных молекул (состояние 3), появятся ее изомерные формы (состояние 10) и одинаковое число еще двух меньших по размеру молекул (состояния 5 и 8). Использован некоторый временной интервал от 0 до t_{max} , а все результаты представлены для безразмерных величин $t_{rel} = t/t_{max}$.

Схему переходов между уровнями энергии, показанную на рис. 6 сплошными линиями, можно распространить на случай, когда изначально присутствуют два типа молекул, причем молекулы второго типа реагируют с продуктами превращений первого соединения. Тогда могут появиться реакции третьего порядка. Дополнительные уровни и преврашения для такого процесса показаны на рис. 6 штриховыми линиями. Соответствующая система уравнений по сравнению с записанной выше изменится незначительно - появится одно новое уравнение $dn_{11}/dt = -\beta n_5 n_9 n_{11}$, а в правых частях уравнений для заселенностей n₅, n₉ и n₁₀ слагаемое $\beta n_5 n_9$ следует заменить на $\beta n_5 n_9 n_{11}$. Результат решения расширенной системы с начальными условиями $n_1(0) = 1$, $n_2_{10}(0) = 0$ и $n_{11}(0) = 0.5$ показан на рис. 8.



Рис. 8. Временные зависимости заселенностей уровней энергии в схеме превращений, показанной на рис. 6 с учетом штриховых линий, полученные для начальных условий $n_1(0) = 1$, $n_2(0) = n_3(0) = ... = n_{10}(0) = 0$ и $n_{11}(0) = 0.5$. Нумерация кривых соответствует нумерации уровней на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что общие положения физической теории строения и свойств молекул и химических превращений приводят к выводам, которые согласуются с наблюдаемыми особенностями процессов эволюции молекулярного мира. Высокая плотность энергетических уровней, достижимая только в больших и сложных молекулярных объектах, резко увеличивает вероятность реакций и структурных перестроек и приводит к заметному снижению энергии активации. Отсюда следует, что то, что принято называть жизнью, не могло возникнуть на ранних стадиях эволюции молекулярного мира.

Кроме размера и сложности молекулярных объектов для многих биохимических реакций наблюдаются и другие характерные особенности. Во-первых, такие реакции происходят в ограниченной области пространства в конденсированной среде. Во-вторых, молекулы, участвующие в таких реакциях, обычно имеют в своей структуре протяженные участки. В-третьих, реакционные центры в таких молекулах обычно расположены на концах протяженных участков. Все это хорошо согласуется с выводами теории.

Приведен пример моделирования сложной цепочки превращений, в которой происходят как процессы внутримолекулярные (они приводят к поглощению или излучению электромагнитных волн), так и реакционные — мономолекулярные (изомеризация), синтеза и разложения. Показанная возможность построения математической модели сложного процесса, с помощью которой можно описывать, в том числе и процессы эволюции молекулярного мира на ранних стадиях развития, принципиально важна. Целью любой естественной науки является не только понимание, но, и это главное, прогноз, который невозможен без использования моделей достаточно хорошо описывающих явления в природе. Давно известно, что любая отрасль науки достигает совершенства тогда, когда она начинает пользоваться математикой. Геохимия исключением не является, и перспектива ее развития определяется не только накоплением экспериментальных фактов, но и переходом к построению математических моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баранов В.И., Грибов Л.А., Эляшберг М.Е. (2013) Структурная изомеризация и эволюция молекулярного мира на ранних стадиях образования Вселенной. *Геохимия* (3), 256-261.

Baranov V.I., Gribov L.A., Elyashberg M.E. (2013) Structural isomerization and the evolution of the molecular world during the early universe evolution. *Geochem. Int.* **51**(3), 231-236.

Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В. (2016) Исследование процессов развития молекулярного мира на ранних стадиях его образования на основе изучения поведения энтропии колебаний молекул. *Геохимия* (11), 963-969.

Baranov V.I., Gribov L.A., Mikhailov I.V. (2016) Processes of the development of the molecular world at early stages of its formation: Evidence from the investigation of the behavior of the vibrational entropy of molecules. *Geochem. Int.* **54**(11), 929-935.

Баранов В.И., Грибов Л.А., Дементьев В.А., Михайлов И.В. (2016а) Некоторые общие закономерности формирования сложных молекулярных объектов на ранних стадиях образования биосферы как следствие физических свойств конденсированных сред. *Геохимия* (11), 1046-1054.

Baranov V.I., Gribov L.A., Dement'ev V.A., Mikhailov I.V. (2016a) Some general relations of the development of complex molecular objects at early stages of biosphere formation as a consequence of the physical properties of condensed medium. *Geochem. Int.* **54**(11), 1011-1018.

Галимов Э.М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS, 256 с.

Галимов Э.М. (2008) Концепция устойчивого упорядочения и АТФ-зависимый механизм происхождения жизни. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 23-31.

Галимов Э.М. (2008а) Сб. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 552 с.

Галимов Э.М. (2013) Сб. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы: Допланетная стадия развития Солнечной системы. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем. События и факторы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: КРАСАНД, 640 с.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 11 2021

Грибов Л.А., Баранов В.И. (2006) *Теория и методы рас*чета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 480 с.

Грибов Л.А. (2007) О некоторых закономерностях формирования органического вещества на ранних стадиях геохимической эволюции. *Геохимия* (1), 89-93.

Gribov L.A. (2007) Some principles in the formation of organic matter during the early stages of chemical evolution. *Geochem. Int.* **45**(1), 80-83.

Грибов Л.А., Михайлов И.В. (2010) Стрела эволюции в процессе формирования биосферы. *Геохимия* (6), 646-650.

Gribov L.A., Mikhailov I.V. (2010) Evolution arrow in the origin of the biosphere. *Geochem. Int.* **48**(6), 606-610.

Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2012) Стрела времени на ранних стадиях эволюции биосферы. Детерминизм и множественность. *Геохимия* (5), 435-452.

Gribov L.A., Baranov V.I., Mikhailov I.V. (2012) The arrow of time at the early stages of biosphere evolution. Determinism and pluralism. *Geochem. Int.* **50**(5), 393-408.

Грибов Л.А., Баранов В.И. (2012а) *От молекул к жизни*. М.: КРАСАНД, 208 с.

Грибов Л.А., Баранов В.И. (2014) Химическое пространство и пространство биосферы. *Геохимия* (9), 854-858. Gribov L.A., Baranov V.I. (2014) Chemical space and biospheric space. *Geochem. Int.* **52**(9), 783-787.

Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2018) Закономерности эволюции биосферы и энтропия. *Геохимия* (9), 837-847.

Gribov L.A., Baranov V.I., Mikhailov I.V. (2018) Evolution of the Biosphere and Entropy. *Geochem. Int.* **56**(9), 871-880.

Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2019) Физическая теория химических реакций. М.: Русайнс, 368 с.

Baranov V.I., Gribov L.A. (2014) Early Stage of the Evolution of the Universe: Molecular Medium and the Emergence of Properties of Functioning of Living Systems. *Geochem. Int.* **52**(13), 1103-1145.

Galimov E.M. (2004) Phenomenon of life: between equilibrium and non-linearity. *Origin Life Evol. Biosph.* **6**, 599-613.

Endres C., Schlemmer S., Schilke P., Stutzki J., Müller H. (2016) The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC. *J. Mol. Spectrosc.* **327**, 95-104.

Mcguire B., Burkhardt A., Kalenskii S., Shingledecker C., Remijan A., Herbst E., McCarthy M. (2018) Detection of the aromatic molecule benzonitrile (c-C₆H₅CN) in the interstellar medium. *Science* **359**(6372). 202-205.

Tielens A.G.G.M. (2013) The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1021-1081.