СОДЕРЖАНИЕ

Том 503, номер 2, 2022

ГЕОЛОГИЯ

Возраст и палеогеодинамическая природа Калиновского офиолитового комплекса (Сихотэ-Алинский орогенный пояс)	
А. Н. Голич, С. В. Высоцкий, А. И. Ханчук	81
U–Th–Pb-возраст детритового циркона из оолитовых известняков Укской свиты: следы гренвильских источников сноса в позднем рифее Южного Урала	
Т. С. Зайцева, А. Б. Кузнецов, Н. Д. Сергеева, Е. В. Адамская, Ю. В. Плоткина	90
ГЕОХИМИЯ	
Железомарганцевые образования зон разломов Кларион и Сикейрос, С-В Пацифика	
П. Е. Михайлик, А. И. Ханчук, Ю. Г. Волохин, Е. В. Михайлик	97
Растворение перидотита в богатом летучими карбонатном расплаве как механизм образования кимберлитоподобных расплавов (по экспериментальным данным)	
А. Г. Сокол, А. Н. Крук, Э. С. Персиков	105
МИНЕРАЛОГИЯ	
Кристаллическая структура вяльсовита, FeCaAlS(OH) ₅ : первый пример соразмерного сочетания сульфидных и гидроксидных слоев	
С. В. Соболева, Н. М. Боева, Т. Е. Евстигнеева, Н. С. Бортников	113
Титанит в коэсит-кианитовом эклогите из кимберлитовой трубки Удачная	
Д. С. Михайленко, С. Аулбах, А. В. Корсаков, Я. Шу, Ф. В. Каминский	118
Оценка механизмов вхождения примеси титана в состав MgSiO ₃ бриджманита	
Н. Н. Еремин, А. В. Бобров	126
ГЕОДИНАМИКА	
Термомеханическое моделирование механизма эксгумации высокобарических пород при континентальной субдукции	
В. В. Ревердатто, О. П. Полянский, А. Н. Семенов, А. В. Бабичев	131
ПАЛЕОНТОЛОГИЯ	
Новая находка птерозавра на Южном Урале	
А. О. Аверьянов, Н. Г. Зверьков, А. В. Никифоров	138
ГЕОФИЗИКА	

Флюидопроводящие структуры грязевого вулкана Джау-Тепе по результатам геолого-геофизических исследований

3. И. Дударов, А. Л. Собисевич, Д. Е. Белобородов

Приливные эффекты в тонкой структуре тепловых полей по результатам наблюдений в глубокой штольне Северокавказской геофизической обсерватории	
Д. В. Лиходеев, А. Л. Собисевич, В. В. Гравиров	148
Региональный отклик геофизической среды на приливное воздействие	
А. В. Мясников, А. Л. Собисевич, Д. В. Лиходеев	154
ОКЕАНОЛОГИЯ	
О придонном нефелоидном слое в глубоководном проходе Кейн	
В. В. Сивков, Е. С. Бубнова	161
Долговременные автономные наблюдения солености морской воды по измерениям температуры и скорости звука в поверхностном слое Черного моря	
Г. К. Коротаев, А. П. Толстошеев, Е. Г. Лунев, С. В. Мотыжев, В. З. Дыкман, С. Ф. Пряхина	166
ГЕОЭКОЛОГИЯ	
Влияние газоаэрозольных выбросов Ростовской АЭС на радиационный фон южных водоемов	
Г. Г. Матишов, В. В. Польшин, Г. В. Ильин, И. С. Усягина	172
О задержке радиоколлоидов в породах Нижнеканского массива	
В И Мальковский С. В. Юдиниев А. В. Жариков	178

=

CONTENTS

Vol. 503, no. 2, 2022

GEOLOGY

Age and Paleogeodynamic Nature of the Kalinovsky Ophiolitic Comlex (Sikhote-Alin Orogenic Belt)	
A. N. Golich, S. V. Vysotskiy, and A. I. Khanchuk	81
U–Th–Pb Age Of Detrital Zircons From Oolitic Limestones of the Uk Formation: Traces of Grenville Provenance In The Late Riphean of the Southern Urals	
T. S. Zaitseva, A. B. Kuznetsov, N. D. Sergeeva, E.V. Adamskaya, and Yu. V. Plotkina	90
GEOCHEMISTRY	
Ferromanganese Deposits Klarion and Siqueiros Fracture Zones, N–E Pacific	
P. E. Mikhailik, A. I. Khanchuk, Yu. G. Volokhin, and E. V. Mikhailik	97
Dissolution of Peridotite in a Volatile-Rich Carbonate Melt as a Mechanism of the Formation of Kimberlite-Like Melts (Experimental Constraints)	
A. G. Sokol, A. N. Kruk, and E. S. Persikov	105
MINERALOGY	
Crystal Structure of Vyalsovite, FeCaAlS(OH)5: the First Example of a Commensurate Combination of Iron Sulfide and Hydroxide Layers	
S. V. Soboleva, N. M. Boeva, T. E. Evstigneeva, and N. S. Bortnikov	113
Titanite in Coesite-Kyanite-Bearing Eclogite from Kimberlite Pipe Udachnaya	
D. S. Mikhailenko, S. Aulbach, A. V. Korsakov, A. V. Golovin, Y. Xu, and F. V. Kaminsky	118
Estimation of the Mechanisms of Titanium Impurity Incorporation in the Composition of MGSIO3 Bridgmanite	
N. N. Eremin and A. V. Bobrov	126
GEODYNAMICS	
Mathematical Modeling of the Continental-Type Subduction Mechanism	
V. V. Reverdatto, O. P. Polyansky, A. N. Semenov, and A. V. Babichev	131
PALEONTOLOGY	
A new finding of a pterosaur on South Urals	
A. O. Averianov, N. G. Zverkov, and A. V. Nikiforov	138
GEOPHYSICS	

Fluid-Conducting Structures of the Dzhautepe Mud Volcano Based on the Results of Geological and Geophysical Studies

Z. I. Dudarov, A. L. Sobisevich, and D. E. Beloborodov

Tidal Effects in the Tiny Temperature Variations Measured in a the Deep Underground Tunnel of the Geophysical Observatory in Northern Caucasus					
D. V. Likhodeev, A. L. Sobisevich, and V. V. Gravirov					
Regional tidal Response of the Geophysical Medium					
A. V. Myasnikov, L. E. Sobisevich, and D. V. Likhodeev	154				
OCEANOLOGY					
Regarding the Bottom Nepheloid Layer in the Kane Gap					
V. V. Sivkov and E. S. Bubnova					
Long-Term Autonomous Observations of Sea Water Salinity in the Surface Layer of the Black Sea					
G. K. Korotaev, A. P. Tolstosheev, E. G. Lunev, S. V. Motyzhev, V. Z. Dykman, and S. F. Pryakhina	166				
GEOECOLOGY					
Influence of Gas Aerosol Emissions of the Rostov NPP on the Radiation Background of Southern Waters					
G. G. Matishov, V. V. Polshin, G. V. Ilyin, and I. S. Usyagina	172				
On Retardation of Radiocolloids in Rocks of the Nizhnekansky Massif					
V. I. Malkovsky, S. V. Yudintsev, and A. V. Zharikov	178				

_____ ГЕОЛОГИЯ _____

УДК 550.93(571.6)

ВОЗРАСТ И ПАЛЕОГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КАЛИНОВСКОГО ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА (СИХОТЭ-АЛИНСКИЙ ОРОГЕННЫЙ ПОЯС)

© 2022 г. А. Н. Голич^{1,*}, С. В. Высоцкий¹, академик РАН А. И. Ханчук¹

Поступило 20.11.2021 г.

После доработки 30.11.2021 г. Принято к публикации 13.12.2021 г.

В структуре Сихотэ-Алинского орогенного пояса присутствуют офиолиты, приуроченные к верхнему структурному уровню юрской аккреционной призмы. Однако их возраст и палеогеодинамическая обстановка образования остаются дискуссионными. В статье представлены результаты изотопно-геохронологического и петролого-геохимического изучения пород Бреевского и Чугуевского габбро-гипербазитовых массивов Калиновского офиолитового комплекса. Установлено, что указанные массивы формировались не в девон-каменноугольное время, как полагалось ранее, а в позднепермское. Геохимические особенности пород указывают на то, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой их формирования является островодужная система. Принимая во внимание полученные результаты, мы можем определить, что в строении верхнего структурного уровня юрской аккреционной призмы Сихотэ-Алинского орогенного пояса принимают участие несколько различных по возрасту и обстановке образования комплексов океанической литосферы. Бреевский и Чугуевский габбро-гипербазитовые массивы представляют собой фрагменты позднепермского офиолитового комплекса, сформированного в различных частях островодужной системы (задуговом или интрадуговом бассейнах).

Ключевые слова: офиолиты, геохронология, палеогеодинамика, Калиновский комплекс, Сихотэ-Алинь

DOI: 10.31857/S2686739722040065

Офиолиты, являющиеся представителями древней океанической литосферы, интегрированной в структуру континентов, служат важным элементом при палеотектонических реконструкциях. Геологические, геохимические и другие особенности офиолитовых комплексов позволяют определить те родоначальные структуры (срединно-океанические хребты, задуговые и междуговые бассейны островодужных систем), в которых формировалась древняя океаническая кора. Одной из основных проблем в исследовании офиолитов является определение возраста как офиолитовых комплексов, так и их фрагментов.

В структуре Сихотэ-Алинского орогенного пояса присутствуют фрагменты офиолитов, приуроченных к верхнему структурному уровню юрской аккреционной призмы, который образован среднеюрскими турбидитово-олистостромовыми толщами с включениями пород палеоокеанической литосферы [6, 7, 10, 16]. С севера на юг выделяются три офиолитовых комплекса: Дахэчженьский, Бикинский и Калиновский.

Калиновский комплекс протягивается цепью габбро-гипербазитовых массивов на расстоянии примерно в 200 км с юга на север от с. Верхней Бреевки до бассейна р. Откосная (рис. 1). Наиболее крупные из этих массивов (>20 км в длину) получили названия Самаркинского, Чугуевского и Бреевского [12]. В пределах массивов сохранились относительно полные фрагменты разрезов, сложенные перидотит-троктолитовой ассоциацией офиолитов. Их нижняя часть представлена серпентинизированными дунитами и гарцбургитами. Выше залегают плагиоклазовые дуниты, верлиты, клинопироксениты, троктолиты и оливиновые габбронориты. Габброидную часть разреза слагают амфиболовые, двупироксеновые, клинопироксеновые габбро, а также жилы плагиогранитов. На габброидах с тектоническим контактом залегает базальтовая толща, седиментационно перекрытая осадочными породами, которые представлены гиалокластитами, эдафоген-

¹Дальневосточный геологический институт

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

^{*}E-mail: agolich@fegi.ru



Рис. 1. Габбро-гипербазитовые массивы Калиновского офиолитового комплекса в южной части Сихотэ-Алинского орогенного пояса по работе [10]. І – Самаркинский, ІІ – Чугуевский, ІІІ – Бреевский. Условные обозначения: *1* – юрские турбидит-олистостромовые породы Самаркинской аккреционной призмы; *2* – пермские, триасовые и позднеюрские кремни; *3* – офиолитовые габброиды и ультрабазиты; *4* – базальты и диабазы в ассоциации с кремнями и известняками; *5* – пермские песчаники; *6* – позднемеловые вулканиты; *7* – позднемеловые габброиды и серенеровые) осадки; *10* – сергеевские габброиды и перекрывающие их пермотриасовые мелководные (шельфовые) осадки; *10* – сергеевские габброиды и перекрывающие их пермотриасовые шельфовые осадки; *11* – элементы залегания; *12* – разломы (А – Арсеньевский, М – Меридиональный, С – Центральный Сихотэ-Алинский), 13 – четвертичные осадочные отложения. На врезке показаны террейны: Ви-Ква – Буреино-Ханкайский, Sr – Сергеевский, Sm – Самаркинский, Th – Таухинский, Zh-A – Журавлевско-Амурский, Km – Кемский, Кс-Mn – Киселевско-Маноминский террейн. Звездами обозначены места отбора образцов.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022



Рис. 2. Катодолюминесцентные изображения зерен циркона, отобранных для проведения U-Pb SIMS SHRIMP II геохронологических исследований из образца пегматоидного габбро Бреевского массива. Номера точек на рисунке соответствуют анализам в таблице результатов (табл. 2).

ными образованиями, ленточными кремнями и известняками [10].

Возраст офиолитов определяется в интервале конца девона-начала карбона, так как в кремнях, непосредственно залегающих на массивных базальтах, найдены конодонты конца девона, а в известняках на контакте с пиллоу-базальтами – фораминиферы визейского яруса карбона [7, 10]. Возраст габброидов определялся только K-Arметодом и до 1980-х годов, по данным отчетов геолого-съемочных работ, варьировал от 90 до 360 млн лет. Исследования А.И. Ханчука по определению возраста роговой обманки из пегматоидных габбро Бреевского массива установили цифру 410 ± 9 млн лет [7]. По данным В.В. Голозубова, определение возраста графических пегматитов, прорывающих габброиды Чугуевского массива, дало цифру 406 млн лет [4]. Однако эти данные входят в противоречие с последними датировками японских исследователей [15], которые установили возраст 230 млн лет для роговой обманки из метагаббро, отобранного близ с. Медвежий Кут (р-н с. В. Бреевки).

Нами было выполнено определение изотопного возраста габброидов Бреевского и Чугуевского габбро-гипербазитовых массивов. Для датирования Бреевского массива U—Pb-методом по циркону в районе с. В. Бреевка из коренного обнажения был отобран образец гигантозернистого пегматоидного габбро, состоящий из разнонаправленных кристаллов роговой обманки размером до 10—15 см и плагиоклаза, заполняющего их интерстиции. Акцессорный циркон из образца был выделен методами дробления, магнитной сепарации и разделения в тяжелых жидкостях. Конечный отбор осуществляли вручную под бинокуляром. Зерна циркона (рис. 2) представлены обломками (реже призматическими зернами) прозрачных кристаллов с желтоватым оттенком размером до 350 мкм. Призматические кристаллы в катодных лучах проявляют характерную для магматических цирконов ростовую зональность.

Наиболее крупные зерна были отобраны для изотопного датирования в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) методом лазерной абляции (LA-ISP-MS). Методика описана в работе [1]. Полученные изотопные данные приведены на рис. За и 36 и в табл. 1. Всего было отобрано 35 зерен циркона, проанализировано 22 точки на разных зернах. На диаграмме с конкордией (рис. 3а) 17 определений образуют компактную область с конкордантным значением возраста 255 \pm 6 млн лет, при этом средневзвешенная оценка возраста составила 253 \pm 4 млн лет (рис. 36).

Зерна циркона из этого же образца (рис. 2) были изучены на ионном микроанализаторе SHRIMP-II



Рис. 3. Диаграммы с конкордией и средневзвешенных возрастов для локальных U-Pb LA-ISP-MS (а и б) и SIMS SHRIMP II (в и г) анализов акцессорного циркона из пегматоидного габбро Бреевского массива. *N* – количество точек анализа; СКВО – среднеквадратичное взвешенное отклонение; погрешность – 1σ.

в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ по методике, принятой в лаборатории. Результаты исследования представлены на рис. Зв и Зг и в табл. 2. Всего получено 11 определений по 10 зернам циркона. На изотопной диаграмме с конкордией область с конкордантным значением возраста соответствует 264 ± 2 млн лет (рис. 3в). Аналогичное значение было получено для средневзвешенного возраста (рис. 3г). Следует отметить, что точки 2.1 и 4.2 дали пониженное отношение Th/U (табл. 2). Это может свидетельствовать либо о некорректных измерениях в краевых частях зерен, либо о вероятном метаморфизме, но в пределах погрешности метода, совпадающей с полученной датировкой. Для ⁴⁰Ar/³⁹Ar-датирования Чугуевского массива в районе руч. Степанов 2-й был отобран образец полосчатого амфиболового норита, состоящий главным образом из плагиоклаза, ортопироксена и амфибола. Анализ проводился по плагиоклазу и амфиболу, а также амфиболу и пироксену в одной навеске. Минералы для датирования выделялись с использованием стандартных методик магнитной и плотностной сепарации. Определение ⁴⁰Ar/³⁹Ar-возраста методом ступенчатого прогрева проведено в изотопной лаборатории ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) на массспектрометре Noble gas 5400 фирмы "Микромасс" (Англия) и на многоколлекторном масс-

N 6	T 1. /II	Изотопные отношения				D1					
JN2 111/V	In/U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ, ±%	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	lσ, ±%	Rho	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	lσ, abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	lσ, abs	D, %
1	0.3	0.2758	5.5521	0.0382	2.1193	0.4	247	12	242	5	-2.3
2	0.2	0.2804	5.7248	0.0399	2.1032	0.4	251	13	253	5	0.6
4	0.2	0.2803	5.8219	0.0392	2.1418	0.4	251	13	248	5	-1.2
5	0.2	0.2734	7.9438	0.0410	2.6374	0.3	245	17	259	7	5.1
6	0.2	0.2883	6.2255	0.0394	2.3592	0.4	257	14	249	6	-3.2
7	0.3	0.3008	4.8534	0.0411	1.9231	0.4	267	11	260	5	-2.9
8	0.2	0.2852	9.2729	0.0411	2.6284	0.3	255	21	260	7	1.8
9	0.2	0.2963	6.5181	0.0405	2.2986	0.4	264	15	256	6	-3.1
12	0.3	0.2951	10.7407	0.0393	3.2283	0.3	263	25	249	8	-5.6
13	0.2	0.2972	9.3721	0.0392	2.6779	0.3	264	22	248	7	-6.6
14	0.2	0.2918	6.4366	0.0391	2.6094	0.4	260	15	247	6	-5.2
15	0.3	0.2838	5.5640	0.0410	2.1214	0.4	254	12	259	5	2.1
16	0.3	0.2805	4.5887	0.0423	1.9404	0.4	251	10	267	5	5.9
18	0.2	0.2728	10.0968	0.0408	2.9397	0.3	245	22	258	7	5
20	0.2	0.2917	6.1699	0.0393	2.4446	0.4	260	14	248	6	-4.7
21	0.2	0.2873	5.1967	0.0403	2.1577	0.4	256	12	255	5	-0.6
22	0.3	0.2928	5.6795	00380	2.2889	0.4	261	13	241	5	-8.4

Таблица 1. Результаты U-Pb LA-ISP-MS геохронологических исследований акцессорного циркона из пегматоидного габбро Бреевского массива

Примечание: Rho – коэффициент корреляции отношений 207 Pb/ 235 U $-{}^{206}$ Pb/ 238 U; D – дискордантность = $(1 - {}^{207}$ Pb/ 235 U : $:{}^{206}$ Pb/ 238 U) × 100.

спектрометре Argus фирмы "GV-Instruments" (Англия) по методике, описанной в работе [9]. Полученные изотопные данные приведены на рис. 4 и в табл. 3. В аргоновом спектре плагиоклаза по четырем ступеням выделяется плато, соответствующее 77% выделенного ³⁹Ar и отвечающее возрасту 154.5 ± 5.3 млн лет. Следует обратить внимание на то, что по существующим представлениям [6, 16] время аккреции фрагментов офиолитовой ассоциации относится к концу ранней — началу средней юры (около 180-170 млн лет). Полученный возраст, возможно, отражает термальное событие, связанное с внедрением известных здесь шелочных базит-ультрабазитовых интрузий. В связи с этим данная датировка ко времени формирования Чугуевского массива не относится. По остальным пробам результатов, удовлетворяющих критериям возрастного плато, получено не было. Однако в аргоновом спектре каждой пробы на последней ступени выделяются участки (псевдоплато) с позднепермским или среднетриасовым возрастом. В частности, по амфиболу последняя ступень, формирующая псевдоплато, соответствует 83% выделенного ³⁹Ar и отвечает возрасту 254.1 \pm ± 4 млн лет. С учетом результатов U-Pb-датирования Бреевских габброидов, мы можем предполагать время формирования Чугуевского массива в интервале около 264-254 млн лет.

Остается дискуссионной палеотектоническая модель формирования Калиновских офиолитов. Ранее считалось, что они образовались в спрединговой зоне палеоокеана (бассейне типа pullapart), а затем были перемещены в основание островодужного склона позднепалеозойской островной дуги [3]. Кроме того, по ассоциации калиновских габброидов и гипербазитов с высокотитанистыми базальтами предполагалось, что офиолитовый комплекс сформировался в основании океанического плато, рост которого был обусловлен внедрением мантийного плюма [7, 10, 11]. Полученные в рамках данного исследования результаты позволяют предложить иную интерпретацию геодинамической обстановки формирования Калиновского офиолитового комплекса.

Среди ультрамафитов Чугуевского и Бреевского габбро-гипербазитовых массивов мантийные реститы редки, основание разрезов массивов сложено кумулятивными перидотитами, троктолитами либо пироксенитами. Такое строение не характерно для комплексов океанических плато и, наоборот, свойственно офиолитам, образованным над зонами субдукции (задуговые и междуговые впадины островодужных систем).

Графики распределения микроэлементов в Калиновских габброидах (рис. 5а) характеризу-

ГОЛИЧ и др.

Таблица 2. Результаты U-Pb SIMS SHRIMP II геохронологических исследований акцессорного циркона из пегматоидного габбро Бреевского массива

	Содержания, ррт				ſ		Изотопные отношения							Во	зраст,	, млн :	лет		
N⁰	²⁰⁶ Pb _{c,} %	²⁰⁶ Pb*	N	ЧL	²³² Th/ ²³⁸ 1	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	$1\sigma,\pm\%$	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	$1\sigma,\pm\%$	(1) ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	$1\sigma,\pm\%$	(1) ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	$1\sigma,\pm\%$	Rho	(1) ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	lσ, abs	(2) ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	lσ, abs	D, %
1.1	0.87	1.93	53	14	0.27	23.43	2	0.0686	11	0.36	15	0.0423	2.1	0.142	267.1	±5.5	263.8	±5.8	148
2.1	0.79	6.93	192	15	0.08	23.8	1.2	0.0568	5	0.29	11	0.04168	1.3	0.122	263.2	±3.4	263.6	±3.2	-17
3.1	0.69	6.2	175	47	0.28	24.19	1.1	0.0596	3.6	0.306	6.7	0.04105	1.1	0.168	259.3	±2.9	258.5	± 2.8	44
4.1	1.71	2.45	69	16	0.24	24.03	1.7	0.0639	5.4	0.283	19	0.0409	2	0.107	258.4	±5.1	258.8	±4.5	-23
4.2	0.42	9.13	250	6	0.02	23.55	0.9	0.0558	3.1	0.306	5.1	0.04229	0.93	0.184	267	±2.4	266.7	±2.4	14
5.1	1.06	7.37	206	71	0.35	24	1.3	0.0577	5.7	0.279	13	0.04123	1.5	0.114	260.5	± 3.8	261.2	±3.5	-40
6.1	0.00	6.34	174	49	0.29	23.59	1.1	0.0524	3.9	0.306	4	0.04238	1.1	0.270	267.6	±2.9	267.3	± 3	13
7.1	1.63	2.6	72	19	0.27	23.64	1.6	0.0604	5.5	0.271	19	0.04161	2	0.102	262.8	±5	264.2	±4.4	-78
8.1	1.61	1.83	51	11	0.23	23.84	1.9	0.0656	6.1	0.3	16	0.04127	2.2	0.132	260.7	±5.5	260.3	±5.1	22
9.1	0.80	5.49	150	43	0.30	23.45	1.2	0.0554	4.8	0.286	9.9	0.0423	1.3	0.128	267	±3.3	267.9	±3.2	-45
10.1	2.59	1.62	43	9	0.22	22.62	2.1	0.0824	6.1	0.367	23	0.0431	2.7	0.117	271.8	±7.1	268.4	±5.8	146

Примечание: Pb_c и Pb^{*} – общий и радиогенный свинец; (1) – коррекция по 204 Pb; (2) – коррекция на соответствие 206 Pb/ 238 U $^{-207}$ Pb/ 235 U конкордатному возрасту.

Таблица 3. Результаты ⁴⁰Ar/³⁹Ar-датирования минеральных фракций из образца амфиболового норита Чугуевского массива

T°C	$^{40} m{Ar},$ $10^{-9} m{Hcm}^{3}$	$^{40}\mathrm{Ar}/^{39}\mathrm{Ar}$	±1σ	$^{38}\mathrm{Ar}/^{39}\mathrm{Ar}$	±1σ	37 Ar/ 39 Ar	±1σ	³⁶ Ar/ ³⁹ Ar	±1σ	Ca/K	Σ ³⁹ Ar (%)	Возраст (млн лет)	±1σ
	Амфибол (32.59 мг)												
		J	= 0.006	469 ± 0	.000109; 1	интеграл	ьный воз	раст = 2	26.4 ± 3.7	7 млн ле	Т		
800	78.4	79.3	0.102	0.072	0.00121	0.0230	0.0018	0.2405	0.00130	0.1	8.3	94.1	4.4
850	23.5	53.9	0.180	0.059	0.00407	0.0255	0.0055	0.1544	0.00336	0.1	11.9	94.0	11.0
1000	24.8	39.5	0.072	0.053	0.00241	0.0286	0.0022	0.1134	0.00179	0.1	17.2	68.9	6.0
1130	262.6	26.6	0.007	0.018	0.00012	0.0137	0.0001	0.0110	0.00024	0.05	100.0	254.2	4.1
Амфибол + Пироксен (57.23 мг)													
		J	= 0.006	379 ± 0.0	.000106; 1	интеграл	ьный воз	раст = 1	56.3 ± 2.6	б млн ле	Т		
500	34.8	50.2	0.117	0.090	0.00116	7.9247	0.5045	0.1513	0.00229	28.5	2.6	62.4	7.5
700	80.1	48.0	0.028	0.058	0.00083	5.1283	0.1703	0.1364	0.00061	18.5	8.7	86.0	2.4
850	486.9	62.0	0.019	0.047	0.00017	1.2941	0.0608	0.1732	0.00027	4.7	37.8	119.9	2.1
1000	125.8	20.7	0.011	0.030	0.00011	4.5610	0.0708	0.0428	0.00057	16.42	60.3	90.3	2.4
1130	280.2	26.1	0.011	0.024	0.00005	5.04	0.05	0.0147	0.00051	18.13	100.0	234.3	4.0
	1		1		Π	Ілагиокла	аз (62.10 м	иг)	1				I
		J	= 0.006	437 ± 0	.000108;	интеграл	ьный воз	раст = 1	81.9 ± 5.0) млн ле	Г		
500	44.3	65.8	0.179	0.066	0.00271	12.1	0.5	0.1771	0.00277	43.6	5.7	150.0	9.0
650	43.3	18.8	0.024	0.022	0.00053	14.8	0.2	0.0173	0.00149	53.1	25.4	152.3	5.3
800	49.8	19.1	0.038	0.026	0.00066	31.2	0.1	0.0159	0.00267	112.4	47.6	160.0	8.8
1000	60.6	17.3	0.041	0.030	0.00055	35.6	0.1	0.0095	0.00310	128.25	77.4	160.9	10.1
1130	86.7	32.7	0.069	0.029	0.00061	31.8	0.1	0.0284	0.00277	114.60	100.0	262.7	9.2

Примечание: Т – температура, погрешность ±1°С; время (t) для каждой ступени составило 10 мин; J – "джи-фактор", параметр, характеризующий величину нейтронного потока.



Рис. 4. Возрастные ⁴⁰Ar/³⁹Ar-спектры минералов из образца амфиболового норита Чугуевского массива.

ются типичными максимумами Rb, Ba, K, Pb, Sr и минимумами Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, что определяет их близость с составами базальтов островных дуг. На дискриминантных диаграммах (рис. 56 и 5в) их составы попадают в поля островодужных пород и близки к составам габброидов из позднепермских офиолитовых комплексов Якуно (Япония) и Дахэчженьского (Китай). Оба эти комплекса также, как и Калиновский приурочены к верхнему структурному уровню одной и той же юрской аккреционной призмы [6]. Считается, что Дахэчженьский комплекс формировался в надсубдукционной обстановке [13, 19], а офиолиты Якуно были частью задугового бассейна [18]. Вслед за китайскими и японскими геологами мы полагаем, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой формирования Калиновского комплекса является островодужная система. Габброиды Чугуевского массива геохимически более щелочные (рис. 5а) и близкие к N-MORB (рис. 5в), вероятно, формировались в задуговом или междуговом бассейне, а габброиды Бреевского массива представляют собой остатки коры этого бассейна, переработанного островодужной магмой (толеит-бонинит-адакитовой серией).

Анализ опубликованных данных [2, 5, 8] показывает, что среди вулканитов, тектонически ассоциирующих с габбро-гипербазитовыми массивами, присутствуют базальты океанических островов, ассоциирующие с каменноугольно-пермскими известняками, и спрединговые базальты, ассоциирующие с пермскими пелагическими кремнями. Вулканиты островодужного типа, которые включены в разрез юрской призмы, очень редки, обнаруженные представлены двумя типами: 1) базальты со смешанными (надсубдукционными и океаническими) характеристиками, для которых можно предположить их формирование в условиях задугового спрединга, встречены в Самаркинском террейне в ассоциации с кремнистыми образованиями пермского возраста; 2) собственно надсубдукционные вулканиты – лавобрекчии дацитового состава, петрогеохимия которых характерна для надсубдукционных вулканитов островодужного генезиса, предположительно, пермского возраста, встречены в меланже Хабаровского террейна [2].

Таким образом, в строении верхнего структурного уровня юрской аккрешионной призмы Сихотэ-Алинского орогенного пояса принимают участие несколько различных по возрасту и обстановке образования комплексов океанической литосферы, от которых в результате субдукции остались лишь небольшие разобшенные пластины и блоки. Изученные Бреевский и Чугуевский габбро-гипербазитовые массивы представляют собой фрагменты позднепермского офиолитового комплекса, сформированного в различных частях островодужной системы (задуговом или интрадуговом бассейне). Базальты океанических островов, ассоциирующие с каменноугольнопермскими известняками, вероятно, относятся к более древнему комплексу океанического плато. В таком случае можно предполагать участие процессов субдукционной эрозии до формирования аккреционной призмы. В ходе субдукции океанической плиты под островную дугу произошла смена режима субдукционной аккреции на субдукционную эрозию, в результате чего основная часть пермской островодужной системы была эродирована и погружена под континентальную окраину, а небольшие ее фрагменты (Калиновский комплекс) были включены в юрскую аккреционную призму.









Рис. 5. Диаграммы для габброидов из офиолитовых комплексов Калиновского, Дахэдженьского [13, 19] и Якуно [18]. Условные обозначения: 1 и 2 – Чугуевский и Бреевский массивы Калиновского комплекса; 3 – габброиды комплекса Якуно; 4 – габброиды Дажэдженьского комплекса. а – нормированные к N-MORB [20] концентрации микроэлементов в габброидах Чугуевского и Бреевского массивов Калиновского офиолитового комплекса. Полем выделены составы габброидов Дажэдженьского комплекса. б диаграмма La/10 - Y/15 - Nb/8 [14]. Поля: 1А - известково-шелочные островодужные базальты (САВ): 1C – IAT; 1B – перекрытие полей 1A и 1C; 2A – континентальные базальты; 2В – задуговые толеиты; ЗА – известково-щелочные базальты внутриконтинентальных рифтов; 3В и 3С - E-MORB (3В - обогашенные. 3C - слабо обогашенные): 3D - N-MORB.В – диаграмма Ті/V [17]. Обведены поля Бреевского массива и Дахэдженьского комплекса (зеленые), а также Чугуевского массива и офиолитов Якуно (синие).

выводы

1. Полученные результаты изотопно-геохронологических исследований свидетельствуют о том, что изученные Бреевский и Чугуевский габбро-гипербазитовые массивы Калиновского комплекса формировались не в девон-каменноугольное время, как полагалось ранее, а в позднепермское.

2. Геохимические особенности пород Бреевского и Чугуевского массивов указывают на то, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой их формирования является островодужная система.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование является вкладом в выполнение государственного задания по теме АААА-А17-117092750069-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Вовна Г.М., Киселев В.И., Сахно В.Г., Мишкин М.А., Ленников А.М., Зарубина Н.В., Вельдемар А.А. Первые данные по локальному изотопному U-Pb-датированию цирконов (метод LA-ICP-MS) гиперстеновых плагиогнейсов Джугджурского блока (юго-восток Алданского щита) // ДАН. 2014. Т. 459. № 2. С. 189–193.
- Войнова И.П. Типы вулканитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса (петрогеохимия, геодинамические условия формирования, геодинамические ретроспекции) // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: XI Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции с международным участием, 15–18 сентября 2021, г. Хабаровск. ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 2021. С. 14–17.

- 3. Высоцкий С.В., Оковитый В.Н. Офиолиты северного Приморья: петрология ультрабазит-габбровой ассоциации // Тихоокеанская геология. 1990. № 5. С. 76–87.
- Голозубов В.В., Мельников Н.Г. Тектоника геосинклинальных комплексов Южного Сихотэ-Алиня. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1986. 128 с.
- Зябрев С.В., Войнова И.П., Мартынюк М.В., Шевелев Е.К. Якчинская кремнисто-вулканогенная толща – фрагмент юрской аккреционной призмы Центрального Сихотэ-Алиня, Дальний Восток России // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 5. С. 54–76.
- Кемкин И.В. Геодинамическая эволюция Сихотэ-Алиня и Япономорского региона в мезозое. М.: Наука, 2006. 258 с.
- Кемкин И.В., Ханчук А.И. Юрский аккреционный комплекс Южного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 1993. № 5. С. 31–42.
- 8. Симаненко В.П., Филиппов А.Н., Чащин А.А. Базальты океана Панталасса в Самаркинском террейне (центральный Сихотэ-Алинь) // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28. № 3. С. 23–37.
- 9. Травин А.В., Юдин Д.С., Владимиров А.Г., Хромых С.В., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // Геохимия. 2009. № 11. С. 1181–1199.
- Ханчук А.И., Высоцкий С.В. Разноглубинные габбро-гипербазитовые ассоциации в офиолитах Сихотэ-Алиня (Дальний Восток России) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 1. С. 181–198.
- Ханчук А.И., Панченко И.В. Гранатовое габбро в офиолитах южного Сихотэ-Алиня // ДАН СССР. 1991. Т. 321. № 4. С. 800-803.
- Щека С.А., Октябрьский Р.А., Вржосек А.А., Старков Г.Н. Основные закономерности эволюции базит-гипербазитового магматизма в Приморье // Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973. С. 9–61.

- Bi J.-H., Ge W.-C., Yang H., Zhao G.-C., Xu W.-L., Wang Z.-H. Geochronology, Geochemistry and Zircon Hf Isotopes of the Dongfanghong Gabbroic Complex at the Eastern Margin of the Jiamusi Massif, NE China: Petrogensis and Tectonic Implications // Lithos. 2015. V. 234–235. P. 27–46.
- 14. Cabanis B., Lecolle M. The La/10-Y/15-Nb/8 Diagram: A Tool for Discriminating Volcanic Series and Evidencing Continental Crust Magmatic Mixtures and/or Contamination // Comptes Rendus - Academie des Sciences, Serie II. 1989. V. 309. № 20. P. 2023– 2029.
- 15. *Ishiwatari A., Tsujimori T.* Paleozoic Ophiolites and Blueschists in Japan and Russian Primorye in the Tectonic Framework of East Asia: A Synthesis // The Island Arc. 2003. V. 12. № 2. P. 190–206.
- Khanchuk A.I., Kemkin I.V., Kruk N.N. The Sikhote-Alin Orogenic Belt, Russian South East: Terranes and the Formation of Continental Lithosphere Based on Geological and Isotopic Data // Journal of Asian Earth Sciences. 2016. V. 120. P. 117–138.
- 17. Shervais J.W. Ti-V Plots and the Petrogenesis of Modern and Ophiolitic Lavas // Earth and Planetary Science Letters. 1982. V. 59. № 1. P. 101–118.
- Suda Y., Hayasaka Y., Kimura K. Crustal Evolution of a Paleozoic Intra-oceanic Island-Arc-Back-Arc Basin System Constrained by the Geochemistry and Geochronology of the Yakuno Ophiolite, Southwest Japan // Journal of Geological Research. 2014. V. 2014. P. 1–10.
- Sun M.-D., Xu Y.-G., Wilde S.A., Chen H.-L., Yang S.-F. The Permian Dongfanghong Island-arc Gabbro of the Wandashan Orogen, NE China: Implications for Paleo-Pacific Subduction // Tectonophysics. 2015. V. 659. P. 122–136.
- 20. Sun S. -s, McDonough W.F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes // Geological Society, London, Special Publications. 1989. V. 42. № 1. P. 313–345.

AGE AND PALEOGEODYNAMIC NATURE OF THE KALINOVSKY OPHIOLITIC COMPLEX (SIKHOTE-ALIN OROGENIC BELT)

A. N. Golich^{*a*,#}, S. V. Vysotskiy^{*a*}, and Academician of the RAS A. I. Khanchuk^{*a*}

^a Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation [#]E-mail: agolich@fegi.ru

The structure of the Sikhote-Alin Orogenic Belt contains ophiolites confined to the upper structural level of the Jurassic accretionary prism. However, their age and paleogeodynamic setting of formation remain controversial. The article presents the results of the isotopic-geochronological and petrologic-geochemical study of the Breevskii and Chuguevskii gabbro-hyperbasitic massifs of the Kalinovskii ophiolitic complex. Determined that these massifs were formed not in the Devonian-Carboniferous, as previously thought, but in the Late Permian. Geochemical features of the rocks indicate that the most likely geodynamic setting of their formation is an island-arc system. Considering the results obtained, we can determine that several complexes of the oceanic lithosphere different in age and formation environment are involved in the structure of the upper structural level of the Jurassic accretionary prism of the Sikhote-Alin Orogenic Belt. The Breevskii and Chuguevskii gabbro-hyperbasitic massifs represent fragments of the Late Permian ophiolitic complex formed in different parts of the island-arc system (backarc or intra-arc basins).

Keywords: ophiolites, geochronology, paleogeodynamics, Kalinovsky complex, Sikhote-Alin

УДК 550.93:552.5

U-Th-Pb-ВОЗРАСТ ДЕТРИТОВОГО ЦИРКОНА ИЗ ООЛИТОВЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ УКСКОЙ СВИТЫ: СЛЕДЫ ГРЕНВИЛЬСКИХ ИСТОЧНИКОВ СНОСА В ПОЗДНЕМ РИФЕЕ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2022 г. Т. С. Зайцева^{1,*}, член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов¹, Н. Д. Сергеева², Е. В. Адамская¹, Ю. В. Плоткина¹

Поступило 20.11.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принято к публикации 08.12.2021 г.

Приведены результаты U–Th–Pb LA–ICP–MS-датирования обломочного циркона из оолитовых известняков нижней подсвиты укской свиты, слагающей верхний горизонт стратотипа верхнего рифея на Южном Урале. Полученные данные показывают, что половину зерен обломочного циркона поставляли архейские и раннепротерозойские комплексы, размываемые на прилегавшей территории Восточно-Европейской платформы. Магматические комплексы (бердяушский, рябиновский, губенский и ахмеровский) с возрастом 1.35–1.40 млрд лет, известные сегодня в пределах Башкирского мегантиклинория, могли поставлять менее десятой доли зерен. Однако преобладающим (около половины зерен) источником сноса обломочного циркона в раннеукское время были породы мезопротерозойского (среднерифейского) возраста (1.13–1.56 млрд лет). Потенциальными мезопротерозойскими источниками могли являться либо породы гренвильского Свеко-Норвежского орогена (1.13–1.16 млрд лет) и граниты-рапакиви Фенноскандии (1.44–1.56 млрд лет), либо неизвестный континентальный блок, причлененный в ходе гренвильской орогении.

Ключевые слова: U–Pb-возраст, детритовый циркон, источники сноса, укская свита, верхний рифей, Южный Урал

DOI: 10.31857/S2686739722040193

Обломочный циркон присутствует в терригенных отложениях на всех стратиграфических уровнях типового разреза верхнего докембрия Южного Урала и традиционно привлекался для поиска источников и определения возраста размываемых пород [1, 2]. Морфологическое разнообразие циркона показало, что в области размыва преобладали породы кислого состава и метаморфические комплексы, преимущественно местные – в пределах Башкирского мегантиклинория (БМА) Южного Урала и прилегавшей Волго-Уральской области [2]. Развитие изотопно-геохронологических методов позволило определять возраст отдельных зерен циркона, что значительно расширило возможности по идентификации питающих провинций. Среди таких провинций уверенно выделялись супракрустальные породы Тараташского массива Южного Урала и фундамента Восточно-Европейской платформы (см. обзор [2–6]). Этот вывод был справедлив для отложений раннего и среднего рифея Южного Урала. Однако наиболее спорным оказался интервал позднего рифея и венда (неопротерозоя), охватывающий около полумиллиарда лет.

Первые данные о возрасте обломочного циркона из песчаников каратауской серии позднего рифея и ашинской серии венда Южного Урала показали наличие трех разновозрастных питающих провинций: архей-раннепротерозойского фундамента Восточно-Европейской платформы (2.1-2.6 млрд лет), ранне-среднерифейских (мезопротерозойских) гранитоидов (1.4-1.7 млрд лет) и неизвестных "гренвильских" комплексов (1.07-1.3 млрд лет) [1]. Однако эти данные были получены при анализе больших усредненных навесок циркона альфа-свинцовым методом, что могло привести к значительным ошибкам в определении возраста. Позднее возраст единичных зерен обломочного циркона из песчаников верхнего рифея и венда был определен методами ID-ТІМЅ [7] и LA-ICP-MS [3-5]. Эти фрагментарные исследования показали, что в средней части зильмердакской свиты позднего рифея преобла-

¹Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия ²Институт геологии, Уфимский научный центр Российской академии наук, Уфа, Россия

^{*}E-mail: z-t-s@mail.ru

дает обломочный материал только из архей-раннепротерозойских комплексов платформы (древнее 1.74-1.82 млрд лет), а более молодые (1.19-1.50 млрд лет) зерна из гренвильских (Свеко-Норвежских) комплексов появляются только в ашинской серии венда [3-5]. В качестве области сноса гренвильского циркона предполагалась не уральская окраина Восточно-Европейской платформы (континент Балтика), а удаленный континент – квинслендская окраина Австралии [5]. Однако последующее расширение исследований показало, что устойчивая популяция обломочных зерен циркона с возрастом 1.14-1.37 млрд лет присутствует уже в базальных горизонтах каратауской серии – бирьянской подсвите зильмердакской свиты [8].

Сегодня возраст обломочного циркона верхнего докембрия Южного Урала определен лишь в основании разреза верхнего рифея и в середине разреза венда. Эти два стратиграфических уровня разделены интервалом более 350—400 млн лет, что значительно затрудняет палеогеографические и геодинамические реконструкции уральского палеобассейна в позднем докембрии. Наша работа представляет новые данные о U–Th–Pb-возрасте обломочного циркона из оолитового известняка укской свиты – верхнего горизонта каратауской серии рифея.

Каратауская серия верхнего рифея на западном крыле Башкирского мегантиклинория (БМА) расчленяется на зильмердакскую, катавскую, инзерскую, миньярскую и укскую свиты (рис. 1). Укская свита (от 180 до 400 м) имеет двучленное строение [1]: нижняя подсвита сложена глауконит-кварцевыми, кварцевыми и полимиктовыми песчаниками и алевролитами с прослоями аргиллитов, а верхняя – преимущественно известняками, включающими строматолитовые разности. Оолитовые (микрофитолитовые) известняки слагают маломощную (5 м) пачку в средней части нижней подсвиты. Этот маркирующий горизонт содержит микрофитолиты IV верхнерифейского комплекса [1]. Терригенные отложения укской свиты на подстилающих доломитах миньярской свиты залегают согласно [1] и лишь в некоторых разрезах с небольшим перерывом [9]. На западном крыле Башкирского мегантиклинория на известняках укской свиты со значительным перерывом залегают отложения бакеевской или урюкской свит ашинской серии венда.

Рb—Pb-возраст подстилающих доломитов миньярской свиты составляет 780 ± 80 [10] и $820 \pm$ \pm 77 млн лет [11], а Rb—Sr-возраст глауконитов из перекрывающих песчаников бакеевской свиты — 642 ± 9 млн лет [12]. Rb—Sr-возраст Al-глауконита из нижней подсвиты укской свиты лежит в интервале 660-690 млн лет [13]. Однако другие данные указывают на более древний возраст укской свиты: Sr-хемостратиграфические данные, предполагающие возраст укских известняков около 800 млн лет [14], а также отмеченные в породах укской свиты особые седиментологические текстуры "molar tooth", которые исчезают из геологической летописи примерно 730-750 млн лет назад [15]. Еще одним косвенным свидетельством является U–Pb-возраст (707 ± 2 и 732 ± 2 млн лет, SHRIMP [16]) игонинских вулканитов аршинской серии, отложения которой на восточном крыле БМА в Тирлянской синклинали перекрывают миньярские доломиты. Таким образом, отложения укской свиты могут быть сопоставлены с возрастным интервалом 730–800 млн лет.

С целью определения источников детритового циркона в отложениях укской свиты был отобран образец (обр. К-7) оолитового известняка из средней части нижней подсвиты в разрезе вблизи хутора Кулмас на р. Басу (54°19'6.740″ с.ш.; 57°10'11.093″ в.д.) на западном крыле Алатауского антиклинория БМА. Пачка оолитовых известняков содержит примесь обломочного кварца (около 20%) и редкие зерна полевых шпатов и акцессорных минералов (циркон, апатит, турмалин, рутил, гематит и др.).

Выделение циркона проводилось по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей. Циркон представлен зернами длинно- и короткопризматического габитуса, а также хорошо окатанными округлыми зернами. Кристаллы имеют бледно-розовую окраску. Размер зерен варьирует от 50 до 300 мкм. Катодолюминесцентное исследование циркона на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN" VEGA 3 показало, что большинство зерен имеет тонкую осцилляторную зональность и хорошо проявленную секториальность, однако часть зерен не имеет видимой зональности (рис. 2).

U-Th-Pb LA-ICP-MS-геохронологическое исследование зерен циркона выполнено в ИГГД РАН на ICP масс-спектрометре ELEMENT XR, оснащенном системой лазерной абляции NWR-213 с камерой TwoVolumeTwo по методике, описанной в [17]. Диаметр пучка лазера 25 мкм, длительность измерения 100 с (40 с холостой по газу, 60 с абляция). Калибровка изотопных измерений была проведена по стандарту GJ-1. Для контроля качества данных использованы стандартный циркон Harvard 91500 и Plešovice. Для них в ходе измерений получены конкордантные оценки возраста 1064 \pm 6 и 339 \pm 4 млн лет ($\pm 1\sigma$, n = 7), которые хорошо совпадают с оценками возраста, полученными методом ID-TIMS. Изотопные отношения рассчитаны в программе GLITTER[©], а поправки на обычный Pb — в программе ComPb-Corr. Конкордантные возрасты рассчитаны с использованием программы Isoplot v.4.15. При построении гистограммы распределения возраста и



Рис. 1. Географическое положение места отбора образцов (а), схематическая геологическая карта (б) и сводная стратиграфическая колонка (в) рифея и венда Башкирского мегантиклинория [6] с дополнениями и изменениями. Условные обозначения к карте (б): *1* – архей-палеопротерозой (Тараташский метаморфический комплекс), *2* – нижний и средний рифей, *3* – верхний и завершающий рифей, *4* – венд, *5* – палеозой, *6* – Уралтауский и Уфалейский метаморфические комплексы; породы: *7* – вулканогенно-осадочные; *8* – вулканогенные, *9* – песчаники и кварциты, *10* – трахибазальты, *11* – габбро, *12* – граниты; *13* – тектонические надвиги; *14* – местоположение пробы. Возраст рубежей и свит (млн лет): рифей – см. [20]; аршиний – [16]; венд – [12].

92



Рис. 2. Микрофотографии кристаллов циркона из оолитовых известняков укской свиты (образец К-7), выполненные в режиме катодолюминесценции. Кружками обозначены точки, где проводились U–Th–Pb-измерения.

кривой относительной вероятности возраста во внимание принимали только конкордантные оценки возраста.

В образце К-7 проанализировано 128 зерен циркона и получено 96 конкордантных оценок возраста, которые находятся в широком интервале от 1129 \pm 15 до 3236 \pm 4 млн лет (табл. 1). На кривой относительной вероятности выделятся несколько пиков: около 1.14 (n = 5), 1.37 (n = 4), 1.50 (n = 35), 1.78 (n = 3), 1.83 (n = 3), 1.88 (n = 3), 1.92 (n = 5), 2.01 (n = 4), 2.41 (n = 7), 2.70 (n = 7) и 2.74 (n = 7) млрд лет (рис. 3). Отдельные зерна имеют конкордантные возрасты 1621, 1737, 2289, 2874 и 3240 млн лет.

Полученные данные свидетельствуют о том, что источниками сноса детритового циркона для нижней подсвиты укской свиты являлись породы преимущественно мезопротерозойского (среднерифейского), палеопротерозойского и архейского возраста. В целом распределение возраста детритовых зерен циркона в укской свите близко к таковому в бирьянской подсвите основания верхнего рифея и ашинской серии венда (рис. 3).

Наиболее вероятным источником архейского и раннепротерозойского циркона являются кристаллические и метаморфические комплексы Тараташского массива, представляющего выступ фундамента Восточно-Европейской платформы (рис. 3). Эти "древние" (1.8–2.7 млрд лет) популяции обломочного циркона являются единственными в терригенных отложениях раннего и среднего рифея, а также в лемезинской подсвите зильмердакской свиты позднего рифея Южного Урала [3, 4]. Среди изученных зерен циркона укской свиты лишь одна десятая часть имеет возраст 1.37 млн лет, что указывает на присутствие в области размыва гранитоидов Бердяушского, Губенского, Рябиновского и Ахмеровского массивов, а также среднерифейских машакских риолит-базальтовых вулканитов Южного Урала [6]. Однако источники, поставлявшие в уральский палеобассейн циркон с возрастом 1.13–1.62 млрд лет, пока неизвестны.

В середине позднего рифея (неопротерозоя) уральский палеобассейн представлял собой шельфовую окраину континента Балтика, который в свою очередь объединял три крупных мегаблока — Волго-Уралия, Сарматия и Фенноскандия [18]. Кристаллические породы, слагающие названные мегаблоки и обрамляющие их коллизионные структуры, разделяются на три разновозрастных комплекса: Волго-Уральский-Сарматский (2100–3300 млн лет), Свекофенский (1750–2100 млн лет) и Свеко-Норвежский (900– 1750 млн лет) [5, 18].

Анализ полученных данных показывает, что циркон из Волго-Уральских и Свекофенских комплексов составляет половину от изученных зерен из укской свиты (табл. 1). Породы этих комплексов известны в фундаменте Восточно-Европейской платформы и в Тараташском массиве, примыкавших к уральскому палеобассейну как в доукское, так и в укское время. Наиболее любопытным результатом представляется то, что

ЗАЙЦЕВА и др.



Рис. 3. Сравнение графиков плотности вероятности распределения U–Th–Pb-возрастов детритового циркона (dZr) из укской свиты (обр. К-7) и dZr из рифейских отложениий Южного Урала: навышской и чудинской подсвит айской свиты, бакальской и зигальгинской свит [4], бирьянской [8] и лемезинской подсвиты зильмердакской свиты [3], а также ашинской серии венда [5]. В верхней части рисунка – возраст потенциальных источников dZr, поступавших в уральский палеобассейн при разрушении кристаллических комплексов Восточно-Европейской платформы (ВЕП) и Башкирского мегантиклинория (БМА).

другую половину изученных зерен представляет циркон из более молодых Свеко-Норвежских комплексов. Следует отметить, что устойчивое доминирование этого источника наблюдается как в начале позднего рифея, так и в середине венда (рис. 3). В бирьянское время доля обломоч-

Характеристик	Кристаллические комплексы потенциальных областей сноса			
Пик максимальной вероятности*	Возрастной интервал популяций и единичных зерен	Количество зерен, <i>п</i>	Суммарное количество зерен в выборке	Возраст, млн лет
1141	1129–1158	5	46	Свеко-Норвежский
1366	1330-1399	4		(900–1750)
1497	1435-1561	35		
_	(1621, 1737)**	2		
1775	1757-1786	3	18	Свекофенский
1832, 1884	1812-1886	6		(1750–2100)
1921	1902-1961	5		
2012	2011-2050	4		
_	(2289, 2356)**	2	32	Волго-Уральский
2409	2408-2427	3		(2100-3300)
_	(2451-2671)**	8		
2703, 2741	2696-2745	14		
2828	2804-2850	3		
_	(2874, 3236)**	2		

Таблица 1. Результаты U–Th–Pb-датирования детритового циркона укской свиты (обр. К-7)

Примечание: * максимум вероятности возраста (2σ) на кривой относительной вероятности; ** единичные зерна, не образующие популяций.

ных зерен циркона из Свеко-Норвежских комплексов возрастает [8], а в середине ашинского времени только продолжает увеличиваться [5].

В пределах Балтики такие комплексы широко развиты в Фенноскандии – это огромные поля гранитов-рапакиви готского возраста (1.47-1.62 млрд лет [19]) и гренвильские магматические комплексы Свеко-Норвегии (0.95-1.22 млрд лет [18, 19]). Массивы гранитов-рапакиви удалены от уральского палеобассейна на 1800-2300 км, а гренвильские комплексы – более 2500 км. Значительная удаленность Свеко-Норвежских комплексов Балтики породила сомнения при рассмотрении их в качестве потенциальных поставщиков обломочного материала для терригенных отложений уральского палеобассейна. В качестве альтернативного поставщика были предложены гипотетический "небалтийский" источник и квинслендская окраина Австралии [5]. Этот вывод развивал ранние предположения о "восточном" источнике алюмосиликокластики, поступавшей в венде и позднем рифее из-за пределов Восточно-Европейской платформы [7-9].

Таким образом, среди обломочного циркона укской свиты лишь половина исследованных зерен представляет продукты размыва пород приуральских областей и местные (уральские) переотложенные (рециклированные) источники [6].

Новые данные о U-Th-Pb LA-ICP-MS-возрасте обломочного циркона из укской свиты, вместе с опубликованными ранее данными, фиксируют устойчивый мезопротерозойский (среднерифейский) сигнал в терригенных отложениях позднего докембрия (неопротерозоя) Южного Урала – в бирьянское, укское и ашинское время. Этот интервал охватывает практически весь неопротерозой (поздний рифей и венд). Потенциальным мезопротерозойским источником обломочного циркона в пределах древнего континента Балтика в неопротерозое могли быть либо граниты-рапакиви Фенноскандии и породы гренвильского Свеко-Норвежского орогена, либо неизвестный континентальный блок, причлененный к Балтике в ходе гренвильской орогении.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-05-00886) и тем НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2021-0003) и ИГ УФИЦ РАН (№ FMRS-2022-0013), при использовании оборудования ЦКП АИРИЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козлов В.И*. Верхний рифей и венд Южного Урала. М. Наука, 1982. 128 с.

- Сергеева Н.Д. Акцессорные минералы терригенных пород стратотипических разрезов рифея на Южном Урале // Верхний докембрий Южного Урала и востока Русской плиты Уфа БНЦ УрО АН СССР, 1988. С. 46–53.
- 3. Романюк Т.В., Маслов А.В., Кузнецов Н.Б., Белоусова Е.А., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Горожанин В.М., Горожанина Е.Н., Серегина Е.С. // ДАН. 2013. Т. 452. № 6. С. 642–645.
- Романюк Т.В., Кузнецов Н.Б., Сергеева Н.Д., Паверман В.И., Горожанин В.М., Горожанина Е.Н. // ДАН. 2020. Т. 493. № 2. С. 29–35.
- Kuznetsov N.B., Meert J.G., Romanyuk T.V. // Precambrian Research. 2014. V. 244. P. 288–305.
- Краснобаев А.А., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д. Бушарина С.В. // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 1. С. 15–25.
- Willner A.P., Sindern S., Metzger R. Ermolaeva T., Kramm U., Puchkov V., Kronz A. // Precambrian Research. 2003. V. 124. P. 1–20.
- 8. Маслов А.В., Ерохин Ю.В., Гердес А., Ронкин Ю.Л., Иванов К.С. // ДАН. 2018. Т. 482. № 5. С. 558-561.
- 9. *Беккер Ю.Р.* Молассы докембрия. Л.: Наука, 1988. 288 с.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Гороховский Б.М., Левский Л.К. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2000. Т. 8. № 6. С. 3–19.
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Vasilyeva I.M. // Precambrian Research. 2017. V. 298. P. 157–173.

- 12. Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Горожанин В.М., Горохов И.М., Ивановская Т.А., Константинова Г.В. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 5. С. 82–96.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 14. № 3. С. 3–24.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.
- Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А. Мельник Д.С., Парфенов Т.М., Колесников А.В., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. // Литосфера. 2019. Т. 19. № 5. С. 659–686.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В. // Литосфера. 2012. № 4. С. 127–140.
- Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д., Гороховский Б.М., Подковыров В.Н., Загорная Н.Ю., Плоткина Ю.В. // ДАН. 2018. Т. 482. № 2. С. 1138–1141.
- Bogdanova S.V., Bingen B., Gorbatschev R., Kheraskova T.N., Kozlov V.I., Puchkov V.N., Volozh Yu.A. // Precambr. Res. 2008. V. 160. № 1/2. P. 23–45.
- 19. Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб: Наука, 2011.402 с.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.

U-Th-Pb AGE OF DETRITAL ZIRCONS FROM OOLITIC LIMESTONES OF THE UK FORMATION: TRACES OF GRENVILLE PROVENANCE IN THE LATE RIPHEAN OF THE SOUTHERN URALS

T. S. Zaitseva^{*a*,#}, corresponding Member of the RAS A. B. Kuznetsov^{*a*}, N. D. Sergeeva^{*b*}, E. V. Adamskaya^{*a*}, and Yu. V. Plotkina^{*a*}

^aInstitute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation

^b Institute of Geology, Ufimsky research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

[#]E-mail: z-t-s@mail.ru

The results of U–Th–Pb LA–ICP–MS dating of detrital zircons from oolitic limestones of the lower subformation of the Uk Formation are presented. The Uk Formation represents the upper level of the Late Riphean stratotype in the South Urals. The obtained data show that half of the detrital zircons were supplied by Archean and Paleoproterozoic complexes eroded in the adjacent territory of the East European Platform. Igneous complexes (Berdyaush, Ryabinovsky, Gubensky and Akhmerovsky granitoids) with an age of 1.35– 1.40 Ga located into the Bashkirian meganticlinorium could supply less than a tenth of grains. Nevertheless, the Mesoproterozoic (Middle Riphean) rocks (1.13–1.62 Ga) were the main source of detrital zircons in the Early Uk time. A potential Mesoproterozoic source could be either the rapakivi granites of Fennoscandia and the Sveconorwegian rocks, or an unknown continental block joined during the Grenville orogeny.

Keywords: U-Pb age, detrital zircons, provenance, Uk Formation, Upper Riphean, South Urals

УДК 553.064

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОН РАЗЛОМОВ КЛАРИОН И СИКЕЙРОС, С-В ПАЦИФИКА

© 2022 г. П. Е. Михайлик^{1,*}, академик РАН А. И. Ханчук¹, Ю. Г. Волохин¹, Е. В. Михайлик¹

Поступило 13.10.2021 г. После доработки 07.12.2021 г. Принято к публикации 14.12.2021 г.

Проведено сравнительное изучение железомарганцевых образований (ЖМО) зон разломов Кларион и Сикейрос (С-В Пацифика), резко различающихся вещественным составом и условиями накопления металлов. По геохимическим показателям ЖМО зоны Кларион могут быть классифицированы как медленно накапливавшиеся морские гидрогенные образования, а конкреции Сикейрос как диагенетические, росшие в субокислительной обстановке под влиянием недавнего подводного вулканизма и поступления гидротермального вещества. Впервые рассмотрено распределение химических элементов в минеральных фазах ЖМО данных районов, выделенных методом последовательного селективного растворения. Предполагается, что микроэлементный состав ЖМО отражает различия форм нахождения комплексов элементов в гидротермальном флюиде и морской воде, сорбируемых марганцевой фазой, имеющей отрицательный поверхностный заряд, и железистой, у которой он нейтральный или положительный.

Ключевые слова: Тихий океан, разломные зоны, Кларион, Сикейрос, железомарганцевые образования, селективное растворение

DOI: 10.31857/S2686739722040132

В Мировом океане известны три основных генетических типа железомарганцевых образований (ЖМО): диагенетические конкреции, гидрогенные и гидротермальные корки. Формирующие их рудные элементы поступают из морской воды, поровых растворов осадков и гидротермальных флюидов, в районах вулканической деятельности [1]. Ресурсный потенциал океанских ЖМО по сравнению с континентальными месторождениями равен по Mn, превышает в 18 раз по Со, в 2.4 раза по Ni [2]. Дополнительно ЖМО содержат редкоземельные (РЗЭ) и другие стратегические элементы (Те, Си, Мо, Рt). Длительное формирование (десятки млн лет) и низкие скорости роста (первые мм/млн лет) гидрогенных ЖМО позволяет рассматривать их как "архивы" кайнозойской океанической седиментации, фиксирующей изменения палеохимии придонных вод [3]. Статистическими методами в некоторых гидрогенных кобальтбогатых марганцевых корках (КМК) гайотов С-З Пацифики была определена доля гидротермальных элементов (Mn, Zn, Ва, Li), достигающая первых процентов [4]. Од-

нако методы статистики не позволяют однозначно выявить источник элементов сорбированных оксигидроксидами железа и марганца и оценить их связь с минеральными фазами различного происхождения. Основными фазами в ЖМО являются оксидная марганцевая, гидроксидная железистая, карбонатная и остаточная (алюмосиликатная), выделяемые методом последовательного селективного растворения [5]. Марганцевые оксиды характеризуются отрицательным поверхностным зарядом, а гидроксиды железа - положительным или нейтральным. Поэтому сорбция одного и того же элемента зависит от формы его нахождения в морской воде и/или гидротермальном флюиде [6]. Анализ марганцевой и железистой фаз в КМК тихоокеанских гайотов, выделенных по вышеупомянутой методике, показал специфическое распределение Co, Cd, Мо и других микроэлементов, указывающее на участие гидротерм в формировании корок [7]. Фазовое распределение микроэлементов может служить ценным индикатором былого гидротермального влияния, что может показать сравнение таких контрастных объектов, как гидрогенные ЖМО зоны Кларион и конкреции (ЖМК) Гватемальской котловины, быстро формировавшихся под гидротермальным влиянием рифтовых систем [8–10] в Тихом океане (рис. 1). В данной работе авторами предпринята такая попытка.

¹Дальневосточный геологический институт

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

^{*}E-mail: mikhailik@fegi.ru



з.д. 138° 136° 134° 132° 130° 128° 126° 124° 122° 120° 118° 116° 114° 112° 110° 108° 106° 104° 102° 100° 98° 96° 94° 92°

Рис. 1. Положение станций драгирования в зонах разломов (РЗ) Кларион и Сикейрос на геоморфологической схеме по [11]. Врезка "а" – положение станций [по 4] на профиле К-З через РЗ Кларион; врезка "б" – положение станций в районе РЗ Сикейрос. Станция "Н" – полигон МАНОР по [8].

Материалом для исследования послужили образцы ЖМО, полученные в 13-м рейсе НИС "Академик Александр Виноградов" в 1988 г. в пределах РЗ Кларион и Сикейрос (табл. 1). Станции отбора ЖМО зоны Кларион расположены на профиле перпендикулярно оси разлома (рис. 1 а), а Сикейрос — в 450 км от оси рифта ВТП и в 100 км севернее одноименного разлома, вблизи одиночного подводного вулкана (рис. 1 б).

ЖМО Кларион представлены различными морфологическими типами. Обр. В13-84/9 — многоядерная сростковая конкреция, состоящая из 7 конкреций, сечением от 1 × 2 см до 3 × 5 см, темно-коричневого цвета (рис. 2 а). Ядра сложены светло-желтой глиной. Обр. В13-87/13 представляет обломок двухслойной Fe—Mn-корки (рис. 2 б) толщиной 23 мм. Нижний слой выделя-

ется переслаиванием черных и рыжих тонких ламин, верхний – массивный, черный (рис. 2 б). Обр. В13-85/2 представлен коркой, толщиной 0.1-2 см, на треугольном обломке базальта размером до 15 см. Конкреции зоны разлома Сикейрос это шаровидные, относительно рыхлые образования (рис. 2 в). Они выделяются наличием особого типа ядер в виде сгустков железомарганцевого вещества и размытого контакта с оболочкой. Это отличает их от конкреций Гватемальской котловины, хорошо изученных на полигоне "Н", MANOP) [8, 9], в которых ядра в большей степени представлены обломками более древних ЖМО [10]. Кроме конкреций, на станции В13-70 также были подняты пемза и крупный обломок базальта $(10 \times 15 \times 15 \text{ см})$, покрытые корочкой Fe–Mn-оксидов, толщиной до 5 мм.

Таблица 1	I. Координаты I	а глубина	отбора	образцо	эв ЖМО
-----------	-----------------	-----------	--------	---------	--------

Номер обр.	Широта, с. ш.	Долгота, з. д.	Глубина, м	
	Разломная з	она Кларион		
B13-84/9	17°39.8′-17°37.2′	129°32.8′-129°33.9′	5240-4700	
B13-87/13	17°39.9′-17°36.9′	129°32.7′—129°34.4′	47004400	
B13-85/2	17°33.5′-17°29.1′	129°32.7′—129°34.4′	4550-4360	
	Разломная зо	она Сикейрос		
B13-68/4	9°46.8′-9°45.8′	99°56.9′—99°57.6′	4120-4070	
B13-70/5-7	9°45.4′-9°44.2′	99°59.7′-100°01.5′	3680-3770	



Рис. 2. Внешний вид ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос: a – обр. B13-84/9; б – обр. B13-87/13; в – обр. B13-70/5-7.

По данным рентгенографии и микродифракции электронов образцы ЖМО Кларион сложены вернадитом (δ -MnO₂). В конкрециях зоны Сикейрос преобладает плохо упорядоченный тодорокит, присутствуют бузерит-1, бузерит-2, бернессит и смешаннослойный асболан-бузерит [12].

Выделение минеральных фаз (карбонатной, марганцевой, железной и остаточной алюмосиликатной) из ЖМО производилось методом последовательного селективного растворения [5]. Концентрация химических элементов, в валовых пробах и выделенных минеральных фазах определялась методами ICP-MS и ICP-AES в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН.

Валовый химический состав ЖМО зон Кларион и Сикейрос отличается по концентрации Мп и Fe (табл. 2). Конкреции зоны Сикейрос — более марганцовистые, а концентрация титана в них на порядок ниже, чем в образцах ЖМО зоны Кларион.

Повышенные содержания Мg и К в ЖМО зоны Сикейрос отражают присутствие нонтронита, а более высокие содержания Si, P и Ca в ЖМО зоны Кларион – примесь биогенного карбоната и кремнезема. Конкреции зоны Сикейрос обогащены в большей степени Li, Ba и Zn, a Кларион – Sr, As, Zr, Sc и U, и на порядок большими величинами содержаний Со, Ве, Nb, Hf, Ta, Tl, Pb и Th. Содержания Ni и Cu в образцах из этих двух областей близки и их сумма варьирует от 0.58 до 0.70% в ЖМО зоны Кларион, и от 0.76 до 0.82% в ЖМК Сикейрос (табл. 2). Высокие содержания Zn, Ba, Li и значения модулей Mn/Fe и (Fe+Mn)/Ti в ЖМК зоны Сикейрос свидетельствуют в пользу гидротермального источника вещества. Скорости роста ЖМК Сикейрос на порядок превышают скорости роста ЖМО зоны Кларион (табл. 2).

Сумма РЗЭ в ЖМО зоны Кларион составляет 2363, 2120 и 2654 г/т для проб В13-84/9, В13-87/13 и В13-85/2 соответственно. Содержание РЗЭ в конкрециях зоны Сикейрос на порядок ниже и равно 124 и 174 г/т для образцов В13-70/5-7 и В13-68/4 соответственно (табл. 3).

На графике составов РЗЭ и Y (рис. 3), нормализованных к сланцу (PAAS [14]), наблюдается положительная цериевая аномалия для образцов зоны Кларион (2.42–2.83), и отрицательная (0.74–0.90) – для образцов зоны Сикейрос (табл. 3). Характер аномалии указывает на окислительные условия накопления лантаноидов ЖМО зоны Кларион и субокислительные – ЖМК зоны Сикейрос. Наличие положительной Еu-аномалии (1.41 и 1.32 в образцах В13-70/5-7 и В13-68/4 соответственно) (табл. 3), указывает на дополнительный (предположительно гидротермальный) источник европия. Величина Eu-аномалии в диагенетических конкрециях обычно ниже и в среднем равна 1.17 [15]. Для образцов В13-84/9, В13-87/13 и В13-85/2 величина Eu-аномалии равна единице (табл. 3), что указывает на отсутствие его избыточного накопления.

Отношение нормализованных к PAAS содержаний иттрия к гольмию (Y/Ho*) для гидротермальных ЖМО обычно больше 1 и по данным [14] варьирует в пределах 1.01–3.48. В гидрогенных и диагенетических ЖМО этот показатель значительно ниже и находится в пределах 0.6–0.9 [14]. В ЖМО зоны Кларион Y/Ho* варьирует от 0.51 до 0.67, а в ЖМО зоны Сикейрос – от 0.49 до 0.55 (табл. 3).

На генетических классификационных диаграммах зависимости величины Се-аномалии от



Рис. 3. Составы РЗЭ и Y, нормализованные на сланец (PAAS [14]), в ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос.

100

Таблица 2. Химический состав и скорость роста (R) ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос

Элемент	B13-84/9	B13-87/13	B13-85/2	B13-70/5-7	B13-68/4
		Кларион		Сике	йрос
Si (%)	5.09	6.33	5.67	3.49	4.68
Ti	0.91	0.81	0.98	0.09	0.09
Al	1.52	1.74	1.53	1.41	2.13
Fe	15.4	17.7	18.2	2.93	2.13
Mn	22.4	20.3	21.3	38.3	36.0
Mg	1.37	1.30	1.27	2.23	2.54
Ca	1.92	1.88	2.00	1.03	0.95
Na	1.53	1.46	1.86	1.64	1.70
Κ	0.65	0.72	0.57	0.95	1.03
Р	0.28	0.31	0.32	0.09	0.10
ППП	17.3	16.04	17.7	17.5	17.7
Li (г/т)	14.3	13.5	6.67	13.2	117
Be	4.09	5.19	4.79	0.57	0.52
Sc	9.48	11.1	12.6	4.37	5.51
V	445	463	470	391	622
Cr	5.36	5.43	6.15	10.8	17.1
Co	3962	3099	3943	157	293
Ni	5068	4531	3839	5123	4196
Cu	2610	2475	1985	2483	4023
Zn	507	526	486	1147	962
As	139	143	181	29.9	57.3
Rb	10.5	11.2	10.5	9.26	14.5
Sr	1013	1000	1066	606	376
Zr	712	695	796	93.1	80.1
Nb	67.1	60.9	71.8	3.25	3.12
Мо	402	357	328	193	782
Cd	5.13	4.36	3.91	3.21	7.20
Cs	0.66	0.68	0.77	0.53	0.79
Ba	1610	1598	1537	4894	4872
Hf	11.3	12.2	13.8	1.35	0.90
Та	0.98	0.90	0.91	0.09	0.09
W	65.3	56.7	64.2	57.4	211
Tl	151	150	140	7.23	50.1
Pb	1004	871	1024	23.8	20.5
Th	54.2	48.1	62.9	2.62	2.36
U	9.63	8.95	10.2	16.3	2.71
Mn/Fe	1.45	1.15	1.17	13.07	16.9
(Fe+Mn)/Ti	41.5	46.9	40.3	458	423
R (мм/млн лет)	2.56	3.03	2.17	71.9	127

Примечание. Скорости роста (R) рассчитаны по формулам: конкреции по [10] (R = $16 \times Mn/Fe^2 + 0.448$), а корки по [13] (R = $0.68/(Co^n)^{1.67}$, где Coⁿ = Co × (50/Mn + Fe), концентрации элементов в %.

Элемент	B13-84/9	B13-87/13	B13-85/2	B13-70/5-7	B13-68/4		
		зона Кларион		зона Сикейрос			
Y	109	119	136	21.3	28.1		
La	249	247	291	24.4	40.0		
Ce	1538	1298	1668	43.6	55.4		
Pr	63.1	62.1	77.2	5.07	7.33		
Nd	277	281	329	23.0	34.1		
Sm	55.5	55.7	69.7	5.17	7.22		
Eu	12.5	12.4	15.6	1.69	2.15		
Gd	61.1	60.3	75.5	5.96	8.00		
Tb	8.29	8.09	10.1	0.89	1.17		
Dy	42.8	41.9	51.7	5.35	7.03		
Но	7.84	7.67	9.44	1.14	1.48		
Er	21.7	21.3	26.3	3.57	4.51		
Tm	3.08	2.99	3.69	0.51	0.64		
Yb	19.7	19.2	23.3	3.40	4.26		
Lu	3.01	2.82	3.48	0.55	0.69		
Ce/Ce*	2.83	2.42	2.56	0.90	0.74		
Eu/Eu*	1.00	1.00	1.00	1.41	1.32		
Y/Ho	13.9	15.5	14.4	18.6	18.9		
Y/Ho*	0.49	0.55	0.51	0.66	0.67		

Таблица 3. Содержание РЗЭ и Y, значения Ce-, Eu- и Y-аномалий и нормализованное к PAAS отношение Y/Ho в ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос

Примечание: Ce/Ce*, – цериевая (Ce/Ce* = Ce_{sn}/(La_{sn}*0.5 + Pr_{sn}*0.5)), Eu/Eu* – европиевая (Eu/Eu* = Eu_{sn}/((Sm_{sn}*0.5 + $Gd_{sn}^*0.5))) и Y/Ho* – иттриевая аномалии, где sn – значения РЗЭ, нормализованные по PAAS [14].$

содержания Nd и от величины отношения Y к Ho [15] изученные образцы зоны Кларион располагаются в поле гидрогенных ЖМО, а зоны Сикейрос в поле диагенетических (рис. 4 а, б).

Таким образом, по валовым минералого-геохимическим критериям ЖМО разломной зоны Кларион соответствуют гидрогенному седиментационному типу, а ЖМК Сикейрос – диагенетическому типу, формировавшемуся в обстановке субокислительного диагенеза.

Результаты селективного растворения показывают, что Мп более чем на 98% выходит во вторую



Рис. 4. Классификационные диаграммы отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (a) и к величине отношения сланец (PAAS), нормализованных Y к Ho (б) [15].

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022

иозний ч. Концентрация элементов в минеральных фазах жно разломных зон конфонти сиксирос (1/1)										(1/1)	
	B13-84/9	B 13-87/13	B13-85/2	B13-68/4	B13-70/5-7	B13-84/9	B 13-87/13	B13-85/2	B13-68/4	B13-70/5-7	
		•	Mn		Fe						
фаза1	26.1	20.1	9.68	335	1366	7.73	11.4	8.65	5.86	12.0	
фаза2	222418	199548	206959	360303	381 224	21 163	18203	21007	7882	7094	
фазаЗ	3617	4926	4079	517	1122	97949	117214	117 362	3350	14012	
фаза4	1201	1216	946	469	172	33845	44388	42141	11 269	8629	
Σ	227 262	205710	211995	361 625	383885	152964	179817	180518	22507	29747	
вал	224900	202800	213 167	360000	383167	153700	176700	182000	21333	29283	
			Ba			Cu					
фаза1	2.54	2.75	2.87	1.91	4.89	32.6	29.0	31.4	52.1	31.1	
фаза2	1390	1208	1283	4714	4903	610	445	419	3456	1900	
фазаЗ	110	192	124	30.1	34.6	1867	1904	1333	392	465	
фаза4	129	188	136	63.6	43.1	106	155	194	128	72.4	
Σ	1632	1591	1547	4810	4986	2616	2533	1977	4028	2468	
вал	1610	1598	1537	4872	4894	2610	2475	1985	4023	2483	
			Zn	•		V					
фаза1	9.09	6.29	10.5	24.5	50	0.10	0.10	0.09	0.23	0.14	
фаза2	275	242	253	664	791	258	237	284	606	332	
фазаЗ	190	214	166	156	129	181	202	147	17.2	46.2	
фаза4	28.1	43.6	45.1	87.2	60.8	35.5	47.8	49	26.6	15.4	
Σ	502	505	474	932	1031	475	487	480	650	393	
вал	507	526	486	963	1147	445	463	470	623	391	

Таблица 4. Концентрация элементов в минеральных фазах ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос (г/т)

Примечание: Σ – сумма концентраций четырех фаз; вал – валовая концентрация элемента.

вытяжку (фаза марганцевых оксидов), что свидетельствует о практически полном растворении марганцевых оксидов и связанных с ними микроэлементов (табл. 4). Железо ведет себя по-иному. Его наибольшее количество связано с третьей вытяжкой (фаза оксигидроксидов железа) в гидрогенных ЖМО (табл. 4) и небольшая часть высвобождается вместе с Мп оксидами. Это связано с вхождением Fe в структуру вернадита [5]. Значительная часть Fe (до 50%) содержится в алюмосиликатной фракции (фаза 4) ЖМК Сикейрос, что связывается с присутствием алюмосиликатного вещества [6]. Большое количество железа в остаточной фазе ЖМО зоны Кларион также может быть связано с вхождением этого элемента в структуру минералов алюмосиликатной примеси (феррисмектита [4]).

В гидрогенных ЖМО зоны Кларион небольшое количество Ва определено в железистой и алюмосиликатной фазах (рис. 5), в то время как в ЖМК зоны Сикейрос практически весь Ва связан с Мп фазой, в которой одновременно возрастает доля V (рис. 5). В гидрогенных ЖМО Тихого и Атлантического океанов основная часть Си связана с гидроксидной железистой фазой, а в гидротермальных образованиях до 2/3 – с Мп оксидами [6]. Для гидрогенных ЖМО содержание основного количества Си в железистой фазе соответствует формам нахождения этого элемента в морской воде:

80% в форме $CuCO_3^0$ и 20% как свободный катион [16]. В наших пробах отчетливо наблюдается увеличение доли Cu в марганцевой фазе в ЖМК зоны Сикейрос, формировавшихся при участии гидротермального вещества (рис. 5).

При смешении окисленной морской воды с восстановительным гидротермальным флюидом, богатым цветными металлами (Cu, Ni, Zn и др.), происходит значительное осаждение их в виде сульфидов вблизи устья гидротермы [17]. Однако Cu в подводной гидротермальной системе образует устойчивые органометаллические комплексы, которые могут разноситься на большие расстояния, вследствие чего гидротермальный поток Cu в Мировой океан составляет 14% от ее общей поставки [18]. Это может способствовать допол-



Рис. 5. Процентное соотношение содержания Mn, Fe, V, Ba, Cu и Zn в минеральных фазах ЖМО разломных зон Кларион и Сикейрос. 1 – обр. B13-84/9; 2 – обр. B13-87/13; 3 – обр. B13-85/2; 4 – обр. B13-70/5-7; 5 – обр. B13-68/4.

нительному сорбированию меди взвешенными Fe—Mn-оксигидроксидами во всплывающих плюмах или плюмах с нейтральной плавучестью, обогащая, по нашим данным, марганцевую фазу. Эта тенденция прослеживается и для Zn (рис. 5). При более высоких скоростях роста (табл. 2), ЖМК зоны Сикейрос имеют близкие концентрации Cu с ЖМО Кларион, а количество Zn приблизительно в два раза выше (табл. 2).

Сравнительный анализ ЖМО зон разломов Кларион и Сикейрос позволил выявить особенности вещественного состава, обусловленные различными источниками вещества и механизмом накопления химических элементов. ЖМО зоны Кларион соответствуют гидрогенному седиментационному типу, а зоны Сикейрос – гидротермально-диагенетическому. Эти же различия прослеживаются и в микроэлементном составе минеральных фаз, выделенных методом последовательного селективного растворения. В ЖМК зоны Сикейрос Ва находится почти исключительно в марганцевой фазе, в то время как в ЖМО зоны Кларион часть его содержится в железистой и остаточной минеральных фазах. Мель преобладает в марганцевой фазе в образцах разломной зоны Сикейрос, а в образцах зоны Кларион она в основном содержится в железистой фазе. Цинк и ванадий также преобладают в марганцевой фазе конкреций зоны Сикейрос, но находятся почти в равном соотношении в железистой и марганцевой фазах ЖМО зоны Кларион. В последние годы

гидротермальные оксидные ЖМО привлекают внимание как возможные руды на такие ценные металлы, как никель и кобальт, высокие содержания которых считались специфической особенностью медленно растущих гидрогенных КМК подводных гор. Известны гидротермальные ЖМО с концентрацией Си до 1.53%, Ni до 4.6% и Со до 2.24% [19]. Детальные минералогические и химические фазовые исследования могут способствовать оценке вклада эндогенного вещества и более глубокому пониманию процессов формирования полигенных полиметаллических оксидных железомарганцевых руд, которыми в настоящее время представляются большинство океанических ЖМО.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00015, https://rscf.ru/ project/18-17-00015/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Батурин Г.Н.* Руды океана // М.: Наука, 1993. 303 с.
- 2. Андреев С.И., Черкашев Г.А. Минеральные ресурсы глубоководных районов Мирового океана: состояние, проблемы изучения и освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2018. № 1. С. 10–15.
- 3. Frank M., O'Nions R.K., Hein J.R., Banakar V.K. 60 Myr Records of Major Elements and Pb-Nd Iso-

topes from Hydrogenous Ferromanganese Crusts: Reconstruction of Seawater Paleochemistry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 1689–1708.

- Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е., Мельников, Э.Л. Школьник и др., М.: Наука. 1995. 368 с.
- Koschinsky A., Halbach P. Sequential Leaching of Marine Ferromanganese Precipitates: Genetic Implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 5113–5132.
- Koschinsky A., Hein J.R. Acquisition of Elements from Seawater by Ferromanganese Crusts: Solid Phase Associations and Seawater Speciation // Mar. Geol. 2003. V. 198. P. 331–351.
- Mikhailik P., Khanchuk A., Mikhailik E., Ivanova Yu., Blokhin M. The Influence of Hydrothermal Activity during the Origin of Co-rich Manganese Crusts of the N-W Pacific // E3S Web of Conferences. 2019. 98. 08016.
- Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D.Z., Murphy K., Conard R., Pisias N. Ferromanganese Nodules from MANOP Site H, S, and R - Control of Mineralogical and Chemical Composition by Multiple Accretionary Processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 931–949.
- 9. Дубинин А.В. О формировании конкреций в Гватемальской котловине по данным геохимии редкоземельных элементов // Геохимия. 1996. № 12. С. 1210–1219.
- Finney B., Heath G.R., Lyle M. Growth Rates of Manganese-rich Nodules at MANOP Site H (Eastern North Pacific) // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 911–919.
- 11. Ryan W.B.F., Carbotte S.M., Coplan J., O'Hara S., Melkonian A., Arko R., Weissel R.A., Ferrini V., Goodwillie A., Nitsche F., Bonczkowski J., Zemsky R. Global Multi-Res-

olution Topography (GMRT) Synthesis Data Set. // Geochem. Geophys. Geosyst. 2009. 10. Q03014.

- Volokhin Y.G., Barinov N.N., Isphording W.C. Geochemical Evidences of Accelerated Growth of Ferromanganese Nodules due to Hydrothermal Supply // 8th Symp. "Water-Rock Interaction" in Vladivostok, 1995. Amsterdam: Balkema. P. 711–714.
- Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in Ferromanganese Crusts as a Monitor of Hydrothermal Discharge on the Sea floor //Nature. 1988. V. 335. P. 59–62.
- McLennan S.M. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes / Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements. Eds. B.R. Lipin and G.A. McKay. Rev. Mineral. 1989. V. 21. P. 169–200.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J.R., Kuhn T., Usui A. Discriminating between Different Genetic Types of Marine Ferro-manganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium // Chem. Geol. 2014. V. 381. P. 1–9.
- Byrne R.H. Inorganic Speciation of Dissolved Elements in Seawater: The Influence of pH on Concentration Ratios // Geochem. Trans. 2002. V. 3. № 2. P. 11–16.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна // Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. М.: Наука, 2006. 527 с.
- Sander S., Koschinsky A. Metal Flux from Hydrothermal Vents Increased by Organic Complexation // Nature Geosci. 2011. V. 4. P. 145–150.
- Pelleter E., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Labanieh S., Josso P., Bollinger C., Langlade J. Ni-Cu-Corich Hydrothermal Manganese Mineralization in the Wallis and Futuna Back-arc Environment (SW Pacific) // Ore Geol. Rev. 2017. V. 87. P. 126–146.

FERROMANGANESE DEPOSITS KLARION AND SIQUEIROS FRACTURE ZONES, N-E PACIFIC

P. E. Mikhailik^{a,#}, Academician of the RAS A. I. Khanchuk^a, Yu. G. Volokhin^a, and E. V. Mikhailik^a

^a Far East Geological Institute, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

#E-mail: mikhailik@fegi.ru

A comparative study of ferromanganese deposits (FMD) of the Clarion and Siqueiros fracture zones (N-E Pacific), which sharply differ in composition and genesis, were provided. The Clarion zone FMD can be classified as marine hydrogenetic deposits with slowly growth rates. The Siqueiros FMD are diagenetic Fe-Mn nodules, which form under suboxidative environment with the hydrothermal influence which was production by recent submarine volcanism. For the first time, the distribution of chemical elements in the mineral fractions (MF) of FMD in these areas is considered. Extraction of MF was made by sequential leaching procedure. It is assumed that the trace element composition of FMD reflects the differences in the elements complexes in hydrothermal fluid and seawater, which were sorbed by the Mn oxides with negative surface charge and hydrous Fe oxides with neutral or positive charge.

Keywords: Pacific, fracture zones, Clarion, Siqueiros, ferromanganese deposits, selective leaching

УДК 54/66

РАСТВОРЕНИЕ ПЕРИДОТИТА В БОГАТОМ ЛЕТУЧИМИ КАРБОНАТНОМ РАСПЛАВЕ КАК МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОПОДОБНЫХ РАСПЛАВОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

© 2022 г. А. Г. Сокол^{1,*}, А. Н. Крук¹, Э. С. Персиков²

Представлено академиком РАН В.С. Шацким 25.11.2021 г. Поступило 25.11.2021 г. После доработки 16.12.2021 г. Принято к публикации 20.12.2021 г.

В экспериментах при 3.0–6.3 ГПа и 1200–1350°С установлено, что при *PT*-параметрах, близких к условиям в поднимающейся кимберлитовой магме, богатый калием и летучими карбонатный расплав способен эффективно растворять все количество ксеногенного перидотитового материала, которое потенциально может транспортировать. В результате этого процесса расплав обогащается SiO_2 (до 30 мас. %) и трансформируется из карбонатного в кимберлитоподобный. В изученном диапазоне условий из-за высокой растворимости CO_2 в расплаве и появления магнезита равновесной флюидной фазы в системе не образуется. Реализованное в экспериментах реакционное взаимодействие может выступать наиболее важным фактором начального этапа эволюции магмы. Выполненные в работе расчеты показывают, что даже после растворения 30–50 мас. % лерцолита богатый летучими карбонатно-силикатный расплав имеет высокую степень деполимеризации (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов (NBO/T) × 100 от 250 до 390), остается маловязким (0.3–32.6 Па с) и способным к быстрому движению к поверхности. Полученные данные свидетельствуют о том, что несмесимость между богатыми калием карбонатно-силикатным и существенно силикатным расплавами возникает лишь при 5.5 ГПа и 1350°С и, по-видимому, оказывает незначительное влияние на эволюцию магмы.

Ключевые слова: мантия, эксперимент, кимберлитовая магма, летучие, флюид, вязкость, генезис, карбонатизация

DOI: 10.31857/S2686739722040181

введение

Кимберлитовая магма на сегодня рассматривается как непрерывно эволюционирующая гетерофазная среда, состоящая из расплава, флюида и твердых фаз, в том числе алмаза [1–3]. Уникальной особенностью магмы является ее исключительно быстрый подъем с глубин субконтинентальной литосферной мантии к поверхности. Изменение состава магмы вследствие реакционного взаимодействия с транспортируемым ксеногенным материалом традиционно считается одним из наиболее важных факторов ее эволюции [1–5]. Другими значимыми факторами эволюции могли быть процессы кристаллизации в магме силикатных и/или оксидных минералов, а также разложение карбонатов с выделением CO₂-флюида [6, 7].

Недавно в работе [8] было показано, что в расплавах модельных систем, содержащих карбонат натрия (80 мас. %) и добавки Орх, Ol или Орх-Срх, при давлении 2-4 ГПа и температуре 1140-1000°С происходит расслоение на карбонатный и карбонатно-силикатный расплавы — две несмешивающихся жидкости, формирующие в экспериментальных образцах эмульсию. При растворении ортопироксена в расплаве доломита появления эмульсии несмешивающихся расплавов не наблюдалось [9]. Таким образом, расслоение кимберлитовой магмы на два несмешивающихся расплава потенциально может быть еще одним важным фактором ее эволюции. Однако для адекватной оценки этого фактора необходимо определение возможности расслоения в экспериментальных системах, воспроизводящих все потенциальные составы магм.

Начальный этап генерации кимберлитовой магмы связывают с метасоматозом перидотитов источника карбонатными расплавами, генериро-

¹Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт экспериментальной минералогии

Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^{*}E-mail: sokola@igm.nsc.ru

21 Mac. 70 H Habenebax Kuchola (OA) = 50 Mac. 70										
№ эксп.	Ампула	CO ₂ (ОА), мас. %	H ₂ O (OA), мас. %	CO _{2 total} , мас. %	<i>Р</i> , ГПа	T, °C	<i>t</i> , ч	Фазовый состав		
2202_2_4	Au	20.5	5.9	30.6	3.0	1200	150	$Cpx + Opx + Mgs + L_{carb-sil}$		
2225_2_4	Pt + Re	20.5	5.9	29.3	3.0	1350	60	L _{carb-sil}		
2200_2_4	Au	23.2	6.7	33.1	6.3	1200	150	$Mgs + L_{carb-sil}$		
2208_2_1	Pt + Re	20.5	5.9	30.6	6.3	1350	60	$Opx + L_{carb-sil}$		

Таблица 1. Условия экспериментов по исследованию реакционного взаимодействия между лерцолитом (Lc) и обогащенным CO₂ и H₂O карбонатным расплавом (GS). Состав использованной системы: Lc – 49 мас. %, GS – 21 мас. % и щавелевая кислота (OA) – 30 мас. %

ванными в зонах субдукции [10]. Известно, что плавление карбонатсодержащих пелитов в зонах субдукции при Р < 10 ГПа приводит к образованию богатого калием карбонатного расплава [11] — потенциального прекурсора кимберлитовой магмы. Его участие в генерации кимберлитов подтверждает состав включений в волокнистых алмазах [12]. Первые сведения о возможности расслоения богатого калием и летучими кимберлитоподобного расплава на карбонатно-силикатный и существенно силикатный расплавы при 5.5 ГПа и 1350°С появились в работе [13].

В этой работе экспериментально изучено реакционное взаимодействие богатого летучими и калием карбонатного расплава с гранатовым лерцолитом при 3.0 и 6.3 ГПа и 1200–1350°С. Используя новые и ранее опубликованные данные, полученные нами при 5.5 ГПа и тех же температурах [13], мы впервые для диапазона давлений от 3.0 до 6.3 ГПа экспериментально промоделировали механизм превращения карбонатного расплава в кимберлитоподобный. Для образованных за счет растворения гранатового лерцолита расплавов на основе расчетов в работе оценены количество и формы растворения летучих, вязкость и степень их деполимеризации.

2. МЕТОДИКА

В качестве модели субдукционного агента использовали смесь GS из химически чистых карбонатов и оксидов (SiO₂-0.62; TiO₂-0.02; Al₂O₃-0.73; FeO-3.97; MgO-4.77; CaO-15.67; Na₂O-0.18; K₂O-31.3; CO₂-42.74 мас. %). Эта смесь воспроизводила близсолидусный карбонатный расплав, полученный при 8 ГПа и 1100°С при плавлении карбонатизированного пелита [11]. В качестве гранатового лерцолита (Lc) использовали порошок, приготовленный из ксенолита гранатового лерцолита Уд-05-05 из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная, Якутия. Ксенолит состоит из Ol-69.3; Орх-8.1; Срх-13.2; Grt-9.4 мас. %. Использованная система Lc-GS без добавки летучих имела состав: SiO₂-29.18; TiO₂-0.09; Al₂O₃-1.75; Cr₂O₃-0.46; FeO-8.81; MnO-0.07; NiO-0.17; MgO-27.72; CaO-

6.99; Na₂O-0.21; K₂O-10.46; CO₂-14.1 (мас. %). H₂O и молекулярный CO₂ дополнительно вводились в систему в виде безводной щавелевой кислоты $(H_2C_2O_4, \text{ далее OA})$. При *PT*-параметрах экспериментов она разлагалась по реакции $2H_2C_2O_4 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O + C^0$. Смесь порошков Lc (49 мас. %), GS (21 мас. %) и OA (30 мас. %) помещали в Pt-ампулы с Re-футеровкой или ампулы из Au. Ампулы герметично заваривали импульсной дуговой сваркой. Количество введенной таким образом в систему воды соответствовало ее оценочным концентрациям в кимберлитовой магме [2], а количество добавленного молекулярного CO₂ должно было обеспечить насыщение расплава [13].

Эксперименты были проведены на многопуансонном аппарате типа "БАРС". Точность контроля давления и температуры составляла ±0.1 ГПа и ±20°С [14, 15]. Длительность экспериментов от 60 до 150 ч, большая концентрация летучих в системе (табл. 1), гомогенность состава новообразованных фаз, значительный размер твердых фаз, а также наличие на некоторых из них огранки (рис. 1) позволяют сделать вывод о том, что практически все образцы достигали равновесия. В связи с тем, что при разложении шавелевой кислоты выделялось незначительное количество С°, в образцах после экспериментов фиксировалось небольшое количество чешуек графита. Наличие графита, карбонатно-силикатного расплава и, в некоторых случаях, магнезита, обеспечивало контроль фугитивности кислорода в системе вблизи к значениям буфера EMOD. Составы полученных фаз исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа "Tescan" MIRA 3 LMU, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 ("Oxford Instruments"), а также микрозонда "Jeol" JXA-8100.

В этой работе содержание летучих в расплавах оценено на основании расчета масс-баланса и дефицита суммы химических анализов расплавов. В частности, содержания воды рассчитаны на основе масс-баланса, в предположении ее полного перераспределения в расплавы. Концентрации



Рис. 1. РЭМ образцов, полученных в системе Lc–GS–CO₂–H₂O. а, б – образец № 2202_2_4 (3.0 ГПа и 1200°С) с ксеноморфными кристаллами клинопироксена, содержащими включения ортопироксена, субидиоморфными зернами магнезита и обособлениями закаленного карбонатно-силикатного расплава; в – закаленный карбонатно-силикатный расплав в образце № 2212_2_4 (3.0 ГПа и 1350°С); г – глобули силикатного стекла с пузырьками флюидной фазы в агрегате карбонатных и силикатных закалочных фаз, образец № 707_6_4 (5.5 ГПа и 1350°С) [13]; д – закаленный карбонатно-силикатный расплав и зерна магнезита в образце № 2200_2_4 (6.3 ГПа и 1200°С); е – закаленный карбонатно-силикатный расплав в образце № 2208_2_1 (6.3 ГПа и 1350°С).

карбонатного иона CO_3^{2-} (табл. 3) оценивали с использованием известной зависимости между SiO_2 и CO_3^{2-} для карбонатно-силикатных расплавов в системах перидотит— CO_2 — H_2O при мантийных

параметрах [16]. Концентрации молекулярного CO_2 в расплавах оценены путем вычитания из дефицита суммы химических анализов расплавов содержания в них воды и карбонатного CO_3^{2-} .

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022

	2202 2 4	2225 2 4	674 8 3*	707 6 4*	707 6 4*	2181 2 1*	2181 2 1*	2200 2 4	2108 2 1
	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{sil}	L _{carb-sil}	L _{sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}
<i>Р</i> , ГПа	3.0	3.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	6.3	6.3
T, °C	1200	1350	1200	1350	1350	1350	1350	1200	1350
SiO ₂	30.5	18.6	27.4	28.9	61.4	27.6	55.6	32.8	23.7
TiO ₂	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
Al_2O_3	2.5	2.6	1.9	2.1	1.1	2.4	0.8	2.9	2.1
Cr ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.3	0.0	0.2	0.2
FeO	4.0	2.9	4.4	4.8	0.4	4.3	0.3	4.4	4.1
MnO	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
MgO	4.4	19.6	7.5	15.5	0.5	12.0	0.0	7.0	24.3
CaO	6.8	5.3	6.7	6.5	0.8	6.0	0.0	11.2	7.3
Na ₂ O	0.4	0.8	0.2	0.1	0.7	0.3	0.9	0.1	0.0
K ₂ O	10.0	9.5	9.4	6.2	15.3	6.7	23.8	8.9	8.0
Сумма	58.9	60.0	57.9	64.5	80.2	59.5	81.5	67.9	64.4
V_L	0.70	0.91	0.64	0.70	0.03	0.70	0.01	0.57	0.98
H_2O_{total}	5.9	5.9	6.2	5.9	5.9	5.9	5.9	6.7	5.9
H_2O_L	8.4	6.5	9.8	8.4	8.4	8.4	8.4	11.8	6.0
CO _{2L}	32.7	33.5	32.4	27.1	11.4	32.0	10.1	20.4	29.6

Таблица 2. Условия экспериментов, весовая фракция расплавов в образцах, их состав и расчетное содержание летучих (мас. %)

Примечание: * – по данным работы [13]; V_L – весовая фракция расплава в образце.

Причем эти значения не могли превышать растворимость молекулярного CO₂ в карбонатно-силикатных расплавах [13]. Вязкость расплавов рассчитывалась по улучшенной модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [17] как функция основных параметров экспериментов. Для оценки степени деполимеризации и особенностей структуры расплавов использовался структурно-химический критерий (степень деполимеризации – 100NBO/T) [18].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После экспериментов (табл. 1) в полученных образцах преобладает агрегат карбонатных и силикатных дендритных фаз, возникших при закалке карбонатно-силикатного расплава. Согласно расчету масс-баланса, концентрация расплава варьирует от 57 до 70 мас. % при 1200°С и от 71 до 100 мас. % при 1350°С (табл. 2, рис. 1). Со снижением давления с 6.3 до 3.0 ГПа степень плавления увеличивается. Поскольку в качестве исходного использовался тонкоистертый порошок ксенолита, то в полученных после эксперимента образцах все твердые фазы являются новообразованными. При 1200°С размер кристаллов силикатов и карбонатов достигает 100–500 мкм. В опыте при 3.0 ГПа и 1200°С кристаллические фазы сформи-

ровали сложную мозаичную текстуру (рис. 1а). В ней ксеноморфные зерна клинопироксена размером до 300—500 мкм содержат включения ортопироксена. Причем ортопироксен иногда имеет частично сохранившиеся грани, а чаще ксеноморфен и несет следы растворения. Такие же включения неправильной формы встречаются в субидиоморфных зернах магнезита. Расплав располагается как в небольших обособлениях среди кристаллических фаз, так и концентрируется в горячей зоне. В большей части продуктов опытов присутствуют линзообразные выделения ликвидусного магнезита (рис. 1д).

В магнезитах, полученных в опытах при 3.0 и 6.3 ГПа и 1200°С, содержание FeO и CaO изменяется в диапазоне 7–9 мас. % и 1.65–1.75 мас. % соответственно. Клинопироксены из эксперимента № 2202_2_4 содержат 5.3 мас. % FeO, до 1 мас. % Na₂O и имеют Ca# = 42. Образовавшиеся ортопироксены содержат 7.1–7.5 мас. % FeO, а концентрация CaO в них увеличивается со снижением давления с 0.17 до 0.8 мас. %.

Несмотря на то что исходные составы содержали значительное количество CO_2 и H_2O , в агрегатах дендритных кристаллов, образованных после закалки карбонатно-силикатного расплава, не фиксировалось появления пузырей флюидной фазы. В изученной нами ранее системе Lc-GS-

	2202_2_4	2225_2_4	674_8_3	707_6_4	707_6_4	2181_2_1	2181_2_1	2200_2_4	2108_2_1
	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}	L _{sil}	L _{carb-sil}	L _{sil}	L _{carb-sil}	L _{carb-sil}
<i>T</i> , °C	1200	1350	1200	1350	1350	1350	1350	1200	1350
<i>Р</i> _{лит} , ГПа	3.0	3.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	6.3	6.3
<i>P</i> (H ₂ O), ГПа	1.16	0.94	2.3	3.6	3.57	3.7	3.72	3.65	2.15
<i>P</i> (CO ₂), ГПа	1.84	2.06	3.2	1.9	1.93	1.8	1.78	2.65	4.15
OH [−] , wt. %	3	4	4	3	4	3	3	3	4
H_2O , wt. %	5.4	2.5	5.8	5.4	4.4	5.4	5.4	8.8	2
$\rm CO_2$ wt. %	10	19.2	10	10.6	11.4	14.3	10.1	7.4	8.3
CO_3^{2-} wt. %	15.1	14.3	17.9	16.5	0	17.8	0	13	21.3
V _{cr}	0.3	0.09	0.36	0.3	_	0.3	_	0.43	0.02
100NBO/T	360	391	365	361	82.5	380	93.5	251	388
Е, кДж/моль	130.4	121.4	141.2	142	141	137	139	146.2	142.7
η, Па с	4.5	0.32	14.6	3.65	1.22	2.74	1	32.6	1.33

Таблица 3. Физико-химические параметры карбонатно-силикатных и силикатных расплавов в системе Lc–GS– CO₂–H₂O, расчетные значения их вязкости (η), энергии активации вязкого течения (E) и степени деполимеризации (100NBO/*T*)

Примечание: V_{cr} – весовая фракция кристаллов в образце.

СО₂-H₂O при 5.5 ГПа и 1350°С среди закалочных фаз обнаружены глобулы вспененного силикатного стекла, размером от первых микрон до 100 мкм, содержащие большое количество пузырьков флюидной фазы (рис. 1 г) [13]. Глобулы вспененного стекла концентрируются в агрегате закалочных фаз карбонатов и силикатов. Сами глобулы не сдержат закалочных кристаллов карбонатов. Если бы они были продуктами закалки карбонатно-силикатного расплава, то они должны были бы равномерно распределены по объему закалочного агрегата, а любая порция расплава между ликвидусными кристаллами или во включениях, должна была в равных пропорциях содержать как глобулы, так и закалочные кристаллы карбонатов. Однако этого не наблюдается. Глобулы концентрируются лишь вблизи кристаллов магнезита, а в нем самом обнаружены включения, объем которых на 75% заполнен одной глобулой [13].

В полученных в этой работе образцах с аналогичным содержанием CO_2 и H_2O глобулы силикатного стекла не фиксировалось. В опыте при 3.0 ГПа и 1200°С наблюдаются выделения похожего вспененного стекла, но без четких границ с агрегатом закалочных кристаллов. Более того, закалочные кристаллы карбонатов в значительном количестве появляются непосредственно в стекле. Наличие закалочных карбонатов в стекле может свидетельствовать о том, что разница в составах силикатного и карбонатно-силикатного расплавов при 3.0 ГПа и 1200°С исчезает. Вопрос о том, существовали ли пузыри флюидной фазы в глобулах силикатного расплава при 5.5 ГПа и 1350°С, а также при 3.0 ГПа и 1200°С, на наш взгляд, остается открытым. Ряд косвенных признаков указывает на их закалочную природу.

В целом составы расплавов, полученных в результате реакционного взаимодействия, в силу высоких степеней плавления, более или менее близки к валовому составу использованной системы Lc-GS-CO₂-H₂O (табл. 2). Таким образом, их составы близки к составу магмы, которая могла бы в диапазоне давлений 3.0-6.3 ГПа и температур 1200-1350°С образоваться в результате растворения перидотитового материала богатым летучими карбонатным расплавом. В опытах этой работы (табл. 1 и 2) расслоение на силикатный и силикатно-карбонатный расплавы не наблюдалось. В полученных карбонатно-силикатных расплавах содержание SiO₂ варьирует от 19 до 33 мас. %, отношение MgO/CaO изменяется от 0.6 до 3.3 (рис. 2), а содержание K₂O близко к 8-10 мас. %. Как показано ранее в работе [13], при образовании эмульсии состав его карбонатносиликатной части меняется незначительно (за исключением К₂О, содержание которого падало до 6.2-6.7 мас. %) (табл. 2), а силикатная часть состоит из 51-66 мас. % SiO₂, 12-28 мас. % К₂О и незначительного количества других компонентов (около 1 мас. % Al₂O₃; 0.5-1 мас. % Na₂O; до 0.5 мас. % FeO).

Полученные нами с использованием улучшенной модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [17] данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что вязкость карбонатно-сили-



Рис. 2. Диаграмма SiO₂/Al₂O₃-MgO/CaO (мас. %) с составами полученных экспериментально расплавов и полем первичных кимберлитовых расплавов по данным [5].

катных и существенно силикатных расплавов значительно уменьшается с ростом следующих параметров: температуры, содержания в них ОН⁻, CO_3^{2-} . В меньшей степени она снижается с ростом общего содержания Н₂О и СО₂. Напротив, вязкость значительно увеличивается с ростом концентрации кристаллов в карбонатно-силикатном расплаве. Влияние литостатического и парциальных давлений H₂O и CO₂ зависит от степени деполимеризации расплавов: при 100NBO/T ≤ 200 вязкость расплавов значительно снижается, а при $200 \le 100$ NBO/T ≤ 400 , напротив, значительно увеличивается с ростом $P_{\text{лит}}$, $P(H_2O)$ и $P(CO_2)$. Полученные данные свидетельствуют, что вязкость карбонатно-силикатных расплавов (с кристаллами) и силикатных расплавов при РТ-параметрах экспериментов соизмерима и они чрезвычайно маловязкие. Такие расплавы должны обладать высокой подвижностью при РТ-параметрах выноса кимберлитовой магмы из мантии.

Анализ полученных в системе Lc–GS–CO₂– H₂O данных позволяет сделать вывод, что богатый калием карбонатный расплав с большим количеством летучих способен при 3.0-6.3 ГПа и 1200–1350°С – условиях, близких к оценочным для поднимающейся кимберлитовой магмы [19], эффективно растворять до 50 мас. % захваченного в виде ксенолитов перидотитового материала. Согласно модели [17], присутствие в расплаве более 40 мас. % твердой фазы должно приводить к резкому росту его вязкости и остановке подъема. То есть расплав способен растворять все то количество перидотитового материала, которое на момент отделения от протолита потенциально может транспортировать. Причем в результате реакционного взаимодействия расплав обогащается SiO₂ (до 30 мас. %) и другими компонентами, характерными для кимберлитовой магмы. На рис. 2 можно видеть, что в интервале давлений 3.0-6.3 ГПа и температур 1350°С полученные экспериментально составы расплавов близки к реконструированному в работе [5] составу кимберлитовой магмы. Характерно, что в той же системе Lc-GS без добавления летучих растворимость перидотитового материала при близких РТ-параметрах незначительна и расплав при взаимодействии с ним остается существенно карбонатным [20]. Согласно данным [13], реакционное взаимодействие богатого летучими расплава начинается с карбонатизации оливина, которая обеспечивает образование магнезита и ортопироксена, а также обогащение расплава SiO₂. Более глубокая стадия может включать также и карбонатизацию ортопироксена. При 5.5-6.3 ГПа и 1200-1350°С в системе Lc-GS-CO₂-H₂O кристаллизации клинопироксена не наблюдается. Однако при 3.0 ГПа и 1200°С растворение перидотита сопровождается кристаллизацией магнезита и клинопироксена. Причем реликты ортопироксена в виде включений указывают на то, что после полной карбонатизашии оливина взаимодействие в системе идет согласно реакции:

$$Opx + L_{carb} \rightarrow Cpx + Mgs + L_{carb-sil}$$

в результате которой расплав обедняется CaO, обогащается SiO₂, а также, возможно, молекулярным СО₂. Эта реакция растворения ортопироксена в расплаве отличается от той, что зафиксирована в работе [9], дополнительным образованием магнезита. Таким образом, магнезит в богатой летучими системе Lc-GS-CO₂-H₂O остается стабилен до 3.0 ГПа и 1200°С. Важно отметить, что ортопироксен, магнезит и, в меньшей степени клинопироксен, являются промежуточными продуктами взаимодействия карбонатного расплава с транспортируемым им перидотитовым материалом. То есть, они характерны для начального этапа подъема магмы. При Р < 3.0 ГПа эти фазы становятся не стабильными и поэтому не характерны для кимберлитов.

В целом полученные экспериментальные данные доказывают, что наиболее важным фактором начального этапа эволюции магмы может быть реакционное взаимодействие богатого летучими карбонатного расплава с ксенолитами. Причем, несмотря на растворение около 50 мас. % перидотитового материала, богатый летучими расплав остается маловязким и способным к быстрому движению к поверхности. Однако вследствие высокой растворимости CO_2 и частичной карбонатизации перидотита он, по-видимому, не вскипает с образованием флюида.

Ранее в работе [8] сделан вывод о том, что богатый натрием карбонатный расплав за счет растворения ортопироксена разлеляется на лве несмешивающиеся карбонатную и существенно силикатную жидкости. Причем последняя достигает насыщения молекулярным СО₂ и вскипает с отделением пузырьков. При декомпрессии эмульсии силикатный расплав обеспечивает непрерывную подачу пузырьков CO₂. В богатой калием системе Lc-GS-CO₂-H₂O мы также наблюдали появление глобул силикатного расплава, содержащего большое количество пузырьков. Однако, по нашему мнению, пузырьки флюидной фазы образовывались при закалке образцов. На основании данных [13] и этой работы можно заключить, что образование двух богатых калием несмешивающихся расплавов: карбонатно-силикатного и существенно силикатного, вследствие их сопоставимо низкой вязкости и относительно узкого РТ-диапазона стабильности эмульсии (табл. 2, 3), по-видимому, не играет существенной роли в эволюции магмы. Однако этот вопрос требует дальнейшей детальной проработки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают и благодарность В.С. Шацкому и А.Л. Рагозину за предоставленный для экспериментов образец ксенолита Уд-05-05.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда (проект 19-77-10023).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss, Y. Towards a New Model for Kimberlite Petrogenesis: Evidence from Unaltered Kimberlites and Mantle Minerals // Earth-Science Rev. 2014. V. 139. P. 145–167.
- Mitchell R.H., Giuliani A., O'Brien H. What is a Kimberlite? Petrology and Mineralogy of Hypabyssal Kimberlites // Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology. 2019. V. 15 (6). P. 381–386.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. How Unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with Kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // Lithos. 2009. V. 112. P. 334–346.
- Russell J.K., Porritt L.A., Lavallée Y., Dingwell D.B. Kimberlite Ascent by Assimilation-fuelled Buoyancy // Nature. 2012. V. 481. P. 352–356.
- 5. *Rock N.M.S., Bowes D.R., Wright A.E.* Lamprophyres. Blackie and Sons Ltd. New York, 1991. 285 p.
- 6. *Mitchell R.H.* Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry and Petrology. New York, Plenum Press, 1986. 442 p.

- Eggler D.H. Kimberlites: How Do They Form? In Kimberlites and Related Rocks: Their Composition, Occurrence, Origin and Emplacement (ed. J. Ross). Sydney, Blackwell Scientific Publications, 1989. P. 489–504.
- Kamenetsky V.S., Yaxley G.M. Carbonate-silicate Liquid Immiscibility in the Mantle Propels Kimberlite Magma Ascent // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 158. P. 48–56.
- Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Safonov O.G., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. Experimental Constraints on Orthopyroxene Dissolution in Alkalicarbonate Melts in the Lithospheric Mantle: Implications for Kimberlite Melt Composition and Magma Ascent // Chem. Geol. 2017. V. 455. P. 44–56.
- Becker M., Le Roex A. P. Geochemistry of South African On- and Off-craton, Group I and Group II Kimberlites: Petrogenesis and Source Region Evolution // J. Petrol. 2006. V. 47. P. 673–703.
- Grassi D., Schmidt M.W. Melting of Carbonated Pelites at 8–13 GPa: Generating K-rich Carbonatites for Mantle Metasomatism // Contrib. Mineral. Petrol. 2011. V. 162. P. 169–191.
- Navon O. Diamond Formation in the Earth's Mantle // Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference. Cape Town, Red Roof Design, 1999. V. 2. P. 584–604.
- Sokol A.G., Kruk A.N. Role of CO₂ in the Evolution of Kimberlite Magma: Experimental Constraints at 5.5 GPa and 1200–1450°C // Lithos. 2021. V. 386. 106042.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of Nitrogen Impurity on Diamond Crystal Growth Processes. Crystal Growth Design // 2010. V. 10. P. 3169–3175.
- Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F. High-temperature Calibration of a Multi-anvil High Pressure Apparatus // High Pressure Research. 2015. V. 35 (2). P. 139–147.
- Sun C., Dasgupta R. Slab-mantle Interaction, Carbon Transport, and Kimberlite Generation in the Deep Upper Mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2019. V. 506. P. 38–52.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. Viscosity of Magmatic Melts: Improved Structural-chemical Model // Chemical Geol. 2020. V. 556. P. 5.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. Experimental and Theoretical Studies of the Viscosity of the Fluid Magmatic Systems in Conjunction with the Structure of Melts at the Thermodynamic Parameters of the Earth's Crust and Upper Mantle. Advances in Experimental and Genetic Mineralogy // Special Publication to 50th Anniversary of D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences. Yuriy Litvin, Oleg Safonov (Eds), Chapter 4. 2020. P. 69–95.
- Kavanagh J.L., Sparks R.S.J. Temperature Changes in Ascending Kimberlite Magma // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 286. P. 404–413.
- Sokol A.G., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Y.N. Carbonatite Melt-peridotite Interaction at 5.5– 7.0 GPa: Implications for Metasomatism in Lithospheric Mantle // Lithos. 2016. V. 248. P. 66–79.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022

DISSOLUTION OF PERIDOTITE IN A VOLATILE-RICH CARBONATE MELT AS A MECHANISM OF THE FORMATION OF KIMBERLITE-LIKE MELTS (EXPERIMENTAL CONSTRAINTS)

A. G. Sokol^{a,#}, A. N. Kruk^a, and E. S. Persikov^b

^a Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ^bInstitute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation [#]E-mail: sokola@igm.nsc.ru

Presented by Academician of the RAS V.S. Shatskiy November 25, 2021

In the experiments at 3.0-6.3 GPa and $1200-1350^{\circ}$ C, it was found that under P-T parameters close to the conditions in ascending kimberlite magma, the carbonate melt enriched in potassium and volatiles is able to effectively dissolve the entire amount of xenogenic peridotite material that can potentially transport. As a result of this process, the melt is enriched in SiO₂ (up to 30 wt. %) and its composition is transformed from carbonate to kimberlite-like one. In the studied range of parameters, due to the high solubility of CO₂ in the melt and the appearance of magnesite, an equilibrium fluid phase does not form in the system. The reactionary interaction realized in experiments may be the most important factor in the initial stage of magma evolution. The calculations performed in the work show that even after the dissolution of 30-50 wt. % of lherzolite, the volatile-rich melt has a high degree of depolymerization (100NBO/T from 250 to 390), remains low-viscous (0.3–32.6 Pa s) and capable of rapid movement to the surface. The first data indicate that immiscibility between potassium-rich carbonate-silicate and essentially silicate melts occur only at 5.5 GPa and 1350°C and, apparently, has a negligible effect on the evolution of magma.

Keywords: mantle, experiment, kimberlite magma, volatiles, fluid, viscosity, genesis, carbonatization
———— МИНЕРАЛОГИЯ ———

УДК 548.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЯЛЬСОВИТА, FeCaAlS(OH)₅: ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СОРАЗМЕРНОГО СОЧЕТАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И ГИДРОКСИДНЫХ СЛОЕВ

© 2022 г. С. В. Соболева¹, Н. М. Боева^{1,*}, Т. Е. Евстигнеева¹, академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 16.11.2021 г. После доработки 27.12.2021 г. Принято к публикации 10.01.2022 г.

С использованием данных микродифракции электронов и рентгенограммы порошка построена структурная модель для редкого минерала вяльсовита, состав которого описывается формулой FeCaAlS(OH)₅. Параметры элементарной моноклинной ячейки *а* 5.205, *b* 21.402, *c* 14.400 Å, β 95°, пр. гр. *C_m*. Кристаллическая структура вяльсовита – первый пример гибридной структуры, сложенной из соразмерных сульфидных и гидроксидных модулей.

Ключевые слова: вяльсовит, кристаллическая структура, соразмерное сочетание, сульфидные и гидроксидные слои

DOI: 10.31857/S268673972204017X

введение

В природе известны минералы, структуры которых сложены различающимися по составу и структуре модулями (к примеру, сульфидными и гидроксидными слоями), в силу чего подобные структуры принято называть модулированными [1]. К этому классу кристаллических структур относятся структуры валлериита (Fe²⁺,Cu)₄(Mg,Al)₃S₄(OH)₆, точилинита $Fe_{5-6}^{2+}(Mg, Fe^{2+})_5S_6(OH)_{10}$, ферроточилинита Fe_{6}^{2+} (Fe²⁺, Mg)₅S₆(OH)₁₀ и некоторых неорганических соединений [2-4]. Поскольку в большинстве сульфидов атомы Fe находятся в тетраэдрической координации, сульфидная и гидроксидная составляющие характеризуются несоразмерными подрешетками, что отражается в сложных рентгенограммах порошка с перекрывающимися рефлексами и картинах микролифрации с наборами отражений, соответствующих разным несоразмерным подрешеткам.

Нами описывается первый пример модулированной кристаллической структуры, состоящей из соразмерных сульфидных и гидроксидных модулей, выявленной для вяльсовита, FeCaAlS(OH)₅.

Этот минерал был открыт 1989 г., в его кристаллической структуре предполагалось сочетание компонентов $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ и FeS [5]. Он был назван в честь Леонида Николаевича Вяльсова, известного специалиста по оптике отраженного света, который изучил уникальные оптические свойства этого минерала.

Вяльсовит – крайне редкий гидросульфид, до сих пор известный только в месте первой находки на Комсомольском Cu-Ni-PGE-месторождении в Норильском районе. Минерал был обнаружен в виде скоплений и прожилков мельчайших зерен размером от 5-10 до 100-150 мкм в форстеритовых скарнах на нижнем контакте Талнахской габбро-долеритовой интрузии и доломитов девонского возраста. Он тесно ассоциируется со скоплениями шпинели и образуется совместно с валлериитом, диаспором, джерфишеритом, серпентинитом и магнетитом, замещающих халькопирит, форстерит и шпинель [5]. Первооткрыватели [5] привели результаты энергодисперсионного анализа, порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (включая микродифракцию), на основании которых была выведена его формула FeCaAlS(OH), и параметры элементарной ячейки: а 14.20, b 20.98, c 5.496 Å.

Кристаллическая структура этого минерала оставалась неизвестной, так как материал, подходящий для ее изучения, найти не удалось. В результате новых исследований прецизионными методами минерала из типичного образца, хранящегося в ИГЕМ РАН (Москва), была создана модель кристаллической структуры вяльсовита, ос-

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}*E*-mail: boeva@igem.ru

114

Таблица 1. Экспериментальные и вычисленные значения интенсивностей и межплоскостных расстояний d(hkl) для рентгенограммы порошка вяльсовита

I (эксп.)	I (выч.)	d (эксп.)	<i>d</i> (выч.)	hkl
58	50	10.65	!0.70	020
100	100	5.40	5.35	040
8	6	3.590	3.586	$00\overline{4}$
8	8	3.389	3.400	$02\overline{4}$
5	4	3.000	3.063	154
10	10	2.910	2.978, 2.9362	152
10	7	2.688	2.675	080
20	16	2.500	2.528, 2.507	$06\overline{4}, 17\overline{2}$
15	15	2.302	2.3331	204
15	10	2.260	2.264	173
40	30	2.150	2.148, 2.144	$22\overline{4}, 08\overline{4}$
8	5	2.079	2.090	192
20	20	1.978	1.983	224
15	12	1.886	1.880, 1.871	156, 264
20	18	1.850	1.859, 1.840	$280, 0.10.\overline{4}$
18	15	1.781	1.790, 1.783	0.12.0
10	10	1.715	1.700	157
10	6	1.675	1.678	330
8	5	1.650	1.644	1.11.4
10	6	1.595	1.591	$35\overline{2}$
10	7	1.525	1.531, 1.528	2.10.4, 0.14.0
8	5	1.485	1.489, 1.480	217
5	5	1.405	1.400	$39\overline{1}$
5	5	1.345	1.343	316

нованная на октаэдрической координации входящих в нее атомов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Были использованы рентгенографический (порошковый дифрактометр марки "Siemens" D-500 (Си*К*α-излучение, интервал сканирования 2°-70° 2θ), электронно-микроскопический (просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) марки "Philips" CM12 с приставкой EDAX 9800) и синхронно-термический (СТА) (прибор STA 449 F1 Jupiter "Netzsch") анализы. Для уточнения кристаллической структуры применили теоретическое моделирование с помощью программ ATOMS и CARINE, позволяющей контролировать межатомные расстояния в различных координационных окружениях катионов и рассчитывать соответствующие разным моделям дифракционные характеристики (данные рентгенограмм порошка и картин микродифракции).

РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным рентгенограммы порошка (табл. 1) и картины микродифракции (рис. 1) была определена С-центрированная моноклинная элементарная ячейка с параметрами *а* 5.205, *b* 21.402, *c* 14.400 Å, β 95°, *Z* 8, *d*(выч.) 2.00. Характер распределения интенсивности рефлексов вдоль рядов *hk0* позволил выбрать пространственную группу C1m1.

Эти значения сходны с величинами, приведенными в работе [5], однако отличаются выбором осей. Предложенная [5] С-центрированная орторомбическая сингония не соответствует приведенной на рис. 1 картине микродифракции, соответствующей требованию h + k = 2n и явно демонстрирующей примерно четырехкратное превышение d(020) (примерно 20 Å) по сравнению с d(200) (примерно 5 Å).

Рентгенограмма порошка демонстрирует хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями межплоскостных расстояний d(hkl) и интенсивностей рефлексов (табл. 1). Некоторые расхождения с данными рентгенограммы порошка, приведенными в [5], являются следствием разных условий съемки — камера Гандольфи и приблизительная оценка интенсивностей рефлексов с использованием марок почернения. Интенсивности отражений на картине микродифракции также хорошо согласуются с теоретическими данными, в частности, интенсивность отражения (040) явно вдвое превышает интенсивность отражения (020).

Присутствие в минерале бруситовой составляющей и гидроксильной группы подтверждено термическими исследованиями. Эндотермический эффект с максимумом при температуре 324°С указывает на разрушение брусит-подобных слоев в минерале. Эндотермический эффект в интервале температур 400–500°С свидетельствует об удалении гидроксильных групп, связанных с Са. Их потеря при нагревании составила 18.4 мас. %, что близко к теоретическому значению 18.77 мас. %, рассчитанному в соответствии с химической формулой.

ОБСУЖДЕНИЕ

Все компоненты: $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ и FeS, слагающие вяльсовит, известны как минералы, в разной степени распространенные в природе. Среди них $Al(OH)_3$ — соответствует формуле гиббсита — главного рудообразующего минерала бокситов — продуктов выветривания алюмосили-катных пород. Компонент $Ca(OH)_2$ — формула

115

редкого портландита, который встречается в самых разнообразных геологических обстановках, как в виде сферовидных выделений, сложенных тонкодисперсными кристаллитами, так и в виде мелких совершенных кристаллов. Первая находка портландита приурочена к измененным метаморфизмом известково-силикатным породам [6]. Портландит был найден также в фумарольных отложениях в районе Везувия [7] и в осадочных породах массива Джебель-Авке, Оман [8]. В Челябинском угольном бассейне портландит образуется при самовозгорании угольных пластов [9]. Синтетический аналог портландита Са(ОН), является основной составляющей цемента. благодаря тенденции к быстрому разложению с потерей воды и переходу в прочный и устойчивый к различным воздействиям оксид СаО. Наконец, компонент FeS известен как редкий минерал троилит. обнаруженный в ассоциации с оливином. хромитом, графитом и рядом фосфатных минералов в нескольких метеоритах лунного или марсианского происхождения [10]. Одна из последних находок троилита – в метеорите Челябинск, упавшем в феврале 2013 г. в озеро Чебаркуль (Челябинская обл.) [11]. Кроме того, троилит считается важнейшим компонентом лунного грунта. Троилит был обнаружен в месторождении платины Рустенбург в тесной ассоциации со сплавом Pt-Fe, пирротином, вторичными водными силикатами, магнетитом и кальцитом [12]. Тесные срастания троилита с гексагональной и моноклинной модификациями пирротита установлены в серпентиновых породах из месторождения Ганновер, Нью Мексико [13].

Кристаллические структуры этих минералов содержат слои из соединенных ребрами в гиббсите и портландите, а в троилите — гранями октаэдров. Структура гиббсита [14] построена из одиночных октаэдрических слоев, в которых октаэдры заселены катионами Al³⁺ лишь на 2/3 (так называемые диоктаэдрические слои). Кристаллическая структура портландита [15] построена из одиночных октаэдрических слоев и полностью аналогична таковой брусита. Слабые связи Вандер-Ваальса между слоями обусловливают тонкодисперсный характер выделений этих минералов.

В отличие от структур гиббсита и портландита, структура троилита сложена более плотными октаэдрическими слоями, в которых октаэдры соединяются не ребрами, а гранями, что приводит к нестабильности структуры вследствие сильного отталкивания катионов Fe²⁺ через общие ребра октаэдров. В кристаллической структуре троилита из лунного грунта [16] межатомные расстояния Fe–S значительно различаются – от 2.36 до 2.72 Å. В структуре синтетического FeS [17] октаэдры вокруг атомов Fe являются правильными, а все расстояния Fe–S равны 2.49 Å.



Рис. 1. Картина микродифракции (аналогичная Fig. 5 из [5] с исправленными индексами рефлексов), демонстрирующая С-центрированную по плоскости (001) решетку.

Благоприятным фактором для построения структурной модели вяльсовита явилась октаэдрическая координация всех атомов, входящих в кристаллическую структуру. Это позволило разместить октаэдрические слои параллельно плоскости (010) с чередованием сульфидных и гидроксидных слоев вдоль самой длинной трансляции *b*. Наиболее вероятной кристаллохимической моделью было бы упорядоченное чередование октаэдрических слоев FeS, Ca(OH)₂, и Al(OH)₃, однако симметрия *Cm*, подразумевающая трансляцию x + 1/2, y + 1/2, не позволяет разместить два гидроксидных слоя между сульфидными слоями.

В силу этого была предложена модель с одним гидроксидным слоем, состоящим из чередующихся октаэдров, упорядоченно заселенных катионами Ca⁺² и Al³⁺ (рис. 2). Подобное размещение катионов упорядоченное с разными зарядами известно в структурах некоторых титаносиликатов: в борнеманите BaNa₃{(Na,Ti)₄[(Ti,Nb)₂O₂Si₄O₁₄](F,OH)₂}PO₄ [18] и ломоносовите Na₁₀Ti₂ (Nb,Fe,Ti)₂(Si₂O₇)₂(PO₄)₂O₄ [19] в октаэдрических слоях упорядоченно чередуются катионы Na⁺ и Ti⁴⁺ (в ломоносовите катион Ti^{4+} частично замещен на катион Nb^{5+}). В структуре нафертисита $(Na,K)_3(Fe^{2+},Fe^{3+},$ Mg)₁₀[Ti₂(Si,Fe³⁺,AI)₁₂O₃₇](OH,O)₆ [20] октаэдры упорядоченно заселены катионами Ti⁴⁺ и (Fe²⁺ и Mn²⁺).

Сульфид FeS представляет редкий пример сульфида железа с октаэдрической координацией Fe (рис. 3), что позволило предложить для мине-



Рис. 2. Модель кристаллической структуры вяльсовита.

рала вяльсовита структуру из чередующихся октаэдрических слоев.

Межатомные расстояния Fe-S в сульфидных слоях равны 2.13–2.62 Å. В гидроксидных слоях расстояния Al-O несколько короче расстояний Ca-O (2.06-2.28 и 2.32-2.51 Å соответственно). Вследствие сильного отталкивания катионов Ca^{2+} и Al^{3+} , разделенные ребра октаэдров значительно короче неразделенных ребер (подобный эффект наблюдается и в структурах других минералов, содержащих октаэдрические слои, например, в структурах глинистых минералов). Межслоевые контакты S-OH лежат в пределах 2.00-2.30 Å, что соответствует слабым водородным связям. Слоистый характер структуры и слабое межслоевое взаимодействие обусловливают тонкодисперсный характер выделений вяльсовита и совершенную спайность по (010).

выводы

Впервые выявлена кристаллическая структура природного гидросульфида — вяльсовита FeCaAlS(OH)₅, сложенной соразмерными сульфидными слоями с октаэдрической координацией Fe и гидроксидными модулями с одним гидроксидным слоем, состоящим из чередующихся



Рис. 3. Слой FeS в кристаллической структуре вяльсовита (проекции на плоскость (010)).

октаэдров, упорядоченно заселенных катионами Ca^{2+} и Al^{3+} .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены при выполнении госзадания ИГЕМ РАН 121041500220-0 "Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of Modular Materials. Kindle Edition. 2004. 384 p.
- 2. *Evans H.T., Allmann R.* The Crystal Structure and Crystal Chemistry of Valleriite // Zeit. für Kristal. 1968. V. 127. P. 73–93.
- 3. *Органова Н.И*. Кристаллохимия несоразмерных и модулированных смешанослойных минералов. М. Наука, 1989. 142 с.
- Soboleva S.V., Evstigneeva T.E., Boeva N.M., Bortnikov N.S. Crystal Structure of Yushkinite [(Mg0.60Al0.30V0.10)(Sigma 1.0)(OH)(2)][V0.875S2]: An Example of a Commensurate Combination of Brucite and Sulfide Layers // Doklady Earth Sciences. 2020. V. 491. № 2. P. 210–213. https://doi.org/10.1134/S1028334X20040182
- Evstigneeva T.E., Genkin A.D., Sandomirskaya S.M, Trubkin N.V. Vialsovite, a New Sulfide-hydroxide of Iron, Calcium, and Aluminum // Amer. Mineralogist. 1992. V. 77. № 1. P. 201–206.
- 6. *Tilley C.E.* Portlandite, a New Mineral from Scawt Hill, Contrim // Mineral. Mag. 1933. V. 23. № 142. P. 419–420.
- Russo M., Punzo I.I. Minerali del Somma-Vesuvio. AMI // Associazione Micro-mineralogica Italiana, Tipografia Fantigrafica s.r.l. 2004. Cremona. 320 p.
- Neal C., Stanger G.R. Calcium and Magnesium Hydroxide Precipitation from Alkaline Groundwaters in Oman, and Their Significance to the Process of Serpentinization // Mineral. Mag. 1981. V. 48. P. 237–241.
- 9. Sokol E., Volkova N., Lepezin G. Mineralogy of Pyrometamorphic Rocks Associated with Naturally Burned Coal-bearing Spoil-heaps of the Chelyabinsk Coal Basin, Russia // Europ. J. Mineralogy. 1998. V. 10. № 5. P. 1003–1014.

- Buchwald V.E. The Mineralogy of Iron Meteorites. Philos Trans R // Soc. Lond. Math. Phys. Sci. 1977. V. 286. P. 453–491.
- Бахтин А.И., Шиловский О.П., Осин Ю.Н. Состав и строение метеорита Челябинск. // Ученые Записки Казанского Университета. Естественные Науки. 2014. Т. 156. Кн. 1. С. 174–181.
- 12. *Kawohl A., Frimmel H.E.* Isoferroplatinum-pyrrhotitetroilite Intergrowth as Evidence of Desulfurization in the Merensky Reef at Rustenburg (Western Bushveld Complex, South Africa) // Mineral. Mag. 2016. V. 80. № 6. P. 1041–1053.
- Carpenter R.H., Desborough G.A. Range in Solud Solution and Structure of Naturally Occurring Troilite and Pyrrhotite // Amer. Mineralogist. 1964. V. 49. № 9–10. P. 1350–1365.
- Saalfeld H., Wedde M. Refinement of the Crystal Structure of Gibbsite, Al(OH)₃ // Zeitschrift für Kristallographie. 1974. V. 139. P. 129–135.
- 15. *Mara R.T., Sutherland G.B.B.M.* Crystal Structure of Brucite and Portlandite in Relation to Infrared Absorp-

tion // Journal of the Optical Society of America. 1956. V. 46. N $_{9}$ 6. P. 464–465.

- Howaed T., Evans Jr. The Crystallography of Lunar Troilite // Proc. of the Apollo II Lunar Science Conference. 1970. V. 1. P. 399–408.
- 17. *Bertaut E.F.* Structure de FeS Stoechiometrique // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 1956. V. 79. P. 276– 292.
- Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V. A Structural Model of the Layer Titanosilicate Bornemanite Based on Seidozerite and Lomonosovite Modules // The Canad. Mineralogist. 2001. V. 39. P. 1665–1667.
- 19. *Rastsvetaeva R.K., Zaitsev V., Pekov I.* Crystal Structure of Niobium-Rich Lomonosovite with Symmetry P1 from the Khibiny Massif (Kola Peninsula) // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 3. P. 434–440.
- 20. *Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A.P., Soboleva S.V.* Nafertisite, a Layer Titanosilicate Member of a Polysomatic Series Including Mica // Europ. J. Mineralogy. 1996. V. 8. № 2. P. 241–249.

CRYSTAL STRUCTURE OF VYALSOVITE, FeCaAlS(OH)₅: THE FIRST EXAMPLE OF A COMMENSURATE COMBINATION OF IRON SULFIDE AND HYDROXIDE LAYERS

S. V. Soboleva^a, N. M. Boeva^{a,#}, T. E. Evstigneeva^a, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov^a

^aInstitute of Ore Deposit Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation [#]E-mail: boeva@igem.ru

Using selected aeria diffraction and X-ray powder data, a structural model was constructed for the rare mineral vyalsovite FeCaAlS(OH)5. Parameters of the elementary monoclinic cell a 5.205, b 21.402, c 14.400 Å, β 95°, sp. gr. C_m . The crystal structure of vyalsovite is the first example of a hybrid structure composed of commensurate iron sulfide and hydroxide modules.

Keywords: vyalsovite, crystal structure, commensurate combination, sulfide and hydroxide layers

——— МИНЕРАЛОГИЯ ———

УДК 549.01 + 549.08 + 549.765.2

ТИТАНИТ В КОЭСИТ-КИАНИТОВОМ ЭКЛОГИТЕ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ

© 2022 г. Д. С. Михайленко^{1,2,3,6,*}, С. Аулбах ^{4,5}, А. В. Корсаков¹, академик КАН Я. Шу^{2,3}, член-корреспондент РАН Ф. В. Каминский⁶

Поступило 15.12.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принято к публикации 27.12.2021 г.

Детально исследованы минералого-геохимические особенности титанита и сопутствующих минералов в редком образце кианит-коэсит-рутилсодержащего эклогита из кимберлитовой трубки "Удачная-Восточная". Субидиоморфные зерна титанита (100–300 мкм) диагностированы в межзерновом пространстве. Состав отдельных зерен титанита характеризуется постоянным присутствием примесей Al₂O₃, F, P₂O₅, Zr и Sr, но варьирует в пределах ксенолита. Согласно отсутствию включений титанита в породообразующих минералах и его нахождению в межзерновом пространстве, кристаллизация титанита в изученном образце происходила на поздней стадии его образования, вероятнее всего в процессе метасоматического воздействия флюида/расплава. Кристаллизация породообразующих минералов (гранат + омфацит + кианит) и акцессорного ругила происходила совместно при 3.5 ± 0.32 ГПа и $920 \pm 65^{\circ}$ С. Значение Eu/Eu* = 1.06 в реконструированном валовом составе породы, высокое модальное содержание кианита (~17 об. %), а также значение Ca = Ca/(Ca + Mg + Fe + Mn) > 0.5 в гранате указывают на субдукционную природу изученного эклогита. Вероятнее всего, формирование титанита в изученном образце происходило в результате метасоматического воздействия флюида/расплава, обогащенного кальцием, стронцием, крупными литофильными элементами и свинцом, по механизму, схожему с образованием эклогитов в комплексах Западного Тянь-Шаня.

Ключевые слова: эклогиты, титанит, рутил, кимберлиты, субдукция, метаморфизм **DOI:** 10.31857/S2686739722040120

Среди глубинных включений в кимберлитах значительную роль играют эклогиты, среди которых преобладают биминеральные высокобарические разности, состоящие из граната и омфацита, в то время как кианитовые и коэсит-кианитовые эклогиты являются более редкими разновидностями [1]. Типичным акцессорным минералом в

³Центр изучения глубинного строения Земли

Китайской академии наук, Гуанчжоу, Китай

⁴Институт наук о Земле, университет им. Гете, Франкфурт-на-Майне, Германия

⁶Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

этих эклогитах является рутил, который является главным минералом-концентратором высокозарядных элементов (HFSE). Наряду с рутилом, другим акцессорным минералом является значиболее редкий титанит тельно (сфен), [Ca(Ti,Al,Fe³⁺)SiO₄(O,F,OH)], который также является минералом-концентратором HFSE. До настоящего времени титанит в ксенолитах эклогитов из кимберлитов, насколько нам известно, в литературе описан не был. В отличие от других титансодержащих фаз, титанит играет важную роль в распределении редкоземельных элементов (РЗЭ; преимущественно Sm, Eu, Gd и Nd) в породе, а при отсутствии рутила также Та и Nb. Присутствие рутила и титанита в эклогитах может указывать на их субдукционную природу (например, [2]).

Субдукция пород океанической и континентальной литосферы на мантийные глубины играет ключевую роль в процессах корово-мантийного рециклинга. В результате метаморфических преобразований пород мафического состава в процессе субдукции в высоко- и ультравысокобарических условиях формируются эклогиты, явля-

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт геохимии Китайской академии наук, Гуанчжоу, Китай

⁵Изотопно-элементный исследовательский центр, университет им. Гете, Франкфурт-на-Майне, Германия

^{*}*E-mail: pazilovdenis@igm.nsc.ru*



Рис. 1. а – Микрофотография плоскополированной пластинки эклогита Uv-180 в кимберлите; б – Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) фрагмента эклогита Uv-180, демонстрирующего положение породообразующих и акцессорных минералов в породе. Условные обозначения: Grt – гранат; Орх – ортопироксен; Ol – оливин; Ttn – титанит; Ky – кианит; Omp – омфацит; Cpx+Pl+Kfs – диопсид-плагиоклаз-калишпатовый симплектит.

ющиеся важным компонентом литосферной мантии в основании древних кратонов. В ряде работ было показано, что эклогиты из кимберлитов в большинстве случаев имеют архейский возраст [2—5], что дает возможность оценить роль субдукции в раннем докембрии и вклад корового и мантийного компонентов при формировании глубинных частей литосферы.

В представленной работе мы приводим результаты детального минералого-геохимического исследования породообразующих и акцессорных минералов из редкого титанит- и рутилсодержащего коэсит-кианитового эклогита из кимберлитовой трубки "Удачная-Восточная". Нами показано, что значительное метасоматическое воздействие флюида/расплава на изученный эклогит привело к образованию редкой минеральной ассоциации при 3.5 ± 0.32 ГПа и 920 ± 65°C.

Ксенолит эклогита овальной формы Uv-180 $(7.5 \times 5 \times 5 \text{ см})$ найден в свежем кимберлите трубки "Удачная-Восточная". Главные минералы эклогита представлены бледно-оранжевым гранатом (20 об. %), серовато-зеленым моноклинным пироксеном (57 об. %) и ярко-голубым кианитом (17 об. %), среди которых присутствуют розовые зерна титанита (6 об. %) (рис. 1а). Первичные акцессорные минералы представлены рутилом, кальцитом и коэситом. Следует отметить неоднородное распределение породообразующих минералов в пределах ксенолита. В левой части отмечается скопление кианита и коэсит, при этом в остальной части образца коэсит/кварц не диагностирован. Титанит распределен равномерно в пределах изучаемого образца. В породообразующих минералах диагностированы следующие минеральные твердофазные включения: в гранате – омфацит, рутил, кианит и кальцит; в омфаците – кианит, рутил и гранат; в кианите – гранат, омфацит и рутил (рис. 1б). Включения титанита не диагностированы в неизмененных порфиробластах граната, кианита и омфацита. Коэсит, частично замещенный кварцем, представлен зернистыми агрегатами неправильной формы, расположенными в межзерновом пространстве. Породообразующие минералы в разной степени изменены, что выражается в развитии келифитовых кайм вокруг граната, замещении омфацита симплектитовым агрегатом клинопироксена, плагиоклаза и калиевого полевого шпата, формировании плагиоклаз-корундового и/или плагиоклаз-шпинелевого симплектита вокруг кианита, развитии вокруг титанита кальцит-плагиоклаз-ильменитового или рутилильменит-альбитового симплектита. Кроме того, для рутила отмечаются каймы (~2 мкм) и субмикронные ламели ильменита (рис. 2a), а реликты коэсита окружены частоколоподобным ("palisade texture") поликристаллическим кварцевым обрамлением.

Аналитические работы выполнены в "ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН" (г. Новосибирск) и Франкфуртском изотопно-элементном исследовательском центре FIERCE; институт им. Гете, Франкфурт, Германия. Состав минералов ксенолита определен на



Рис. 2. BSE-микрофотографии отдельных участков из эклогита Uv-180: а – Кианит с включением рутила; б – Реликт титанита, частично замещенный рутил-ильменит-титанитовым симплектитом; в – Зерно кианита с неизмененными включениями граната и омфацита; г – Ксеноморфные зерна титанита на границе зерен кианита и омфацита. Условные обозначения: Grt – гранат; Rt – рутил; Ttn – титанит; Ку – кианит; Omp – омфацит; Cpx+Pl+Kfs – диопсид-плагиоклаз-калишпатовый симплектит; Rt-Ilm-Ttn – рутил-ильменит-титанитовый симплектит.

рентгеноспектральном микроанализаторе "Jeol" JXA-8100; для анализа породообразующих силикатов (граната, омфацита и титанита) использовались ускоряющее напряжение 15 кВ и ток зонда 20 нА, время набора сигнала на пике и фоне при определении концентраций петрогенных элементов и микропримесей (P, Mn, Ti, Cr) составляло 80 и 40 с (табл. 1) соответственно. Концентрации редких и рассеянных элементов в гранате, омфаците, рутиле и титаните были определены с использованием лазерной абляции (ArF Excimer) индуктивно-связанной (LA-ICPMS) плазмы ELEMENT XR ("Thermo Fisher Scientific") с лазером 193 нм (CompexPro 102, Coherent) в институте им. Гете (Франкфурт-на-Майне, Германия). В качестве стандарта использовалось синтетическое стекло NIST SRM 612 с дальнейшим нормированием на содержание SiO₂, предварительно определенном на рентгеноспектральном микроанализаторе. Детальное описание параметров измерений представлено в работе [5].

Гранаты по химическому составу относятся к пироп-гроссуляр-альмандиновому ряду ($\Pr_{17}Grs_{54}Alm_{23}Adr_4$) и, согласно классификации Колмана [6], соответствуют группе С. Гранат демонстрирует очень высокие содержания CaO, достигающие 22.8 мас. %. Содержания Na₂O и TiO₂ варьируют от 0.1 до 0.2 мас. % и от 0.2 до 0.3 мас. % соответственно. Гранат из образца Uv-180 характеризуется повышенным содержанием тяжелых РЗЭ относительно легких РЗЭ (La_n/Sm_n 0.01; Dy_n/Lu_n 1.5 2; La_n/Lu_n 0.02) и наличием положительной европиевой аномалии (Eu/Eu* = 1.23) (табл. 1; рис. 3а). Содержания никеля и ванадия в гранате составляют 35 и 139 гр/т соответственно.

Первичный клинопироксен, слагающий основную массу породы, является омфацитом [7] и, согласно классификации Тэйлора и Нила [8], от-

ТИТАНИТ В КОЭСИТ-КИАНИТОВОМ ЭКЛОГИТЕ

	Омфацит (57 об. %)		Гранат (20 об. %)			Титанит (6 об. %)		Uv-180	
	Мат	рикс	Включение	Матрикс Включение		Матрикс		Порода*	
SiO ₂	55.9	55.6	54.8	40.1	40.1	40.2	31.1	30.9	47.8
TiO ₂	0.22	0.23	0.18	0.28	0.21	0.17	36.9	37.0	2.28
Al_2O_3	14.6	14.9	13.5	21.3	21.4	21.4	3.02	3.02	23.2
Cr_2O_3	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	н.п.	н.п.	0.01
FeO	2.54	2.53	2.93	12.0	12.0	12.3	н.п.	н.п.	3.91
MnO	0.00	0.01	0.02	0.18	0.20	0.17	н.п.	н.п.	0.05
MgO	6.86	6.93	7.80	4.57	4.52	4.77	н.п.	н.п.	4.91
CaO	12.6	12.8	14.5	21.9	21.8	21.5	28.0	28.1	13.2
Na ₂ O	6.62	6.64	5.62	0.11	0.09	0.06	н.п.	н.п.	3.99
K ₂ O	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.01	н.п.	н.п.	0.02
F	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.76	0.93	н.о.
P_2O_5	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	0.57	0.48	н.о.
Сумма	99.4	99.6	99.4	100.5	100.4	100.7	100.3	100.4	100.0
Li	29	20	20	1.2	1.2	н.о.	0.843	0.902	13
Sc	10	10	9.9	27	27	н.о.	1.2	1.1	11
V	213	213	201	130	139	н.о.	230	231	188
Co	23	24	19	42	42	н.о.	0.188	0.189	21
Ni	490	493	381	35	35	н.о.	0.408	0.468	242
Cu	4.9	5.1	4.6	0.280	0.240	н.о.	0.327	0.306	3.0
Rb	0.005	0.004	1.4	0.009	0.008	н.о.	0.007	0.013	3.0
Sr	103	103	108	1.9	2.0	н.о.	717	717	117
Y	0.098	0.103	0.121	12	12	н.о.	39	39	4.8
Zr	23	23	24	13	14	н.о.	262	265	32
Nb	0.002	0.001	н.п.	0.002	0.003	н.о.	42	45	4.5
Ba	н.п.	н.п.	0.026	н.п.	н.п.	н.о.	0.113	0.006	15
La	0.118	0.114	0.195	0.020	0.020	н.о.	161	162	10
Ce	0.761	0.724	1.3	0.375	0.371	н.о.	797	806	47
Pr	0.156	0.154	0.282	0.185	0.201	н.о.	133	133	8.0
Nd	0.853	0.842	1.6	2.4	2.4	н.о.	627	634	39
Sm	0.187	0.188	0.247	1.7	1.7	н.о.	122	122	7.7
Eu	0.048	0.054	0.072	0.817	0.819	н.о.	33	32	2.1
Gd	0.096	0.102	0.132	2.3	2.3	н.о.	55	56	3.8
Tb	0.010	0.009	0.011	0.356	0.375	н.о.	4.3	4.3	0.342
Dy	0.044	0.031	0.044	2.4	2.4	н.о.	15	15	1.4
Но	0.005	0.006	0.007	0.465	0.466	н.о.	1.7	1.7	0.195
Er	0.009	0.007	0.007	1.2	1.3	н.о.	2.7	2.8	0.401
Im	0.001	0.001	0.002	0.157	0.170	н.о.	0.212	0.204	0.047
Yb	0.006	0.004	0.005	1.1 0.152	1.2	н.о.	0.875	0.913	0.275
	0.001	0.000	0.001	0.152	0.158	Н.О.	0.079	0.100	0.034
	1.1	1.1	1.1	0.226	0.199	н.о.	11	11 7 1	1.3
1a Dh	Н.П. 1 С	н.п. 1 (Н.П. 17	0.001	н.п. 0.000	н.о.	4./	/.1 24	0.34/
ГD Ть	1.0	1.0	1./	0.009	0.008	н.о.	33 21	34 22	3.0 1.2
	н.п.	н.п.	0.002	0.001	0.000	н.о.	21	22	1.2
U	н.п.	н.п.	н.п.	0.003	0.003	н.о.	0.0	0.0	0.333

Таблица 1. Представительные анализы содержания главных (мас. %) и редких элементов (г/т) в омфаците, гранате и титаните из коэсит-кианитового эклогита Uv-180 из кимберлитовой трубки "Удачная-Восточная"

Примечание. Составы включений омфацита и граната в кианите также представлены. н.п. – ниже пределов обнаружения; н.о. – не определялось.



Рис. 3. (а) – Распределение редкоземельных элементов в гранате, омфаците и титаните в эклогите Uv-180; (б) – Реконструированный валовой состав Uv-180. Составы N-MORN и E-MORB согласно [9]. Спектры нормированы на хондрит С1 [9].

носится в группе С ($Jd_{50}Di_{40}Hd_9$) с небольшими вариациями содержания Na_2O от 6.5 до 6.9 мас. %. Химический состав включений омфацита в кианите значительно отличается от омфацита в матриксе (табл. 1). Содержание K_2O в омфаците из матрикса и во включениях в кианите незначительно и варьирует от 0.01 до 0.05 мас. %. Омфацит характеризуется повышенным содержанием средних РЗЭ относительно тяжелых РЗЭ ($La_n/Sm_n 0.4$; Dy_n/Lu_n 3.9-8; n = нормированный на хондрит [7]) и демонстрирует слабоположительную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* = 1.02$; рис. 3). Концентрация стронция составляет 103–108 гр/т при Sr/Sr*, равном 5–8 ($Sr/Sr^* = Sr_n/\sqrt{(Sm_n^*Nd_n)}$) (табл. 1).

Распространение титанита в пределах образца неравномерное, без каких-либо пространственных закономерностей. Ксеноморфные зерна титанита (100-300 мкм) диагностированы в межзерновом пространстве между гранатом, омфацитом и кианитом (рис. 2б), в то время как включения титанита в породообразующих минералах отсутствуют. Титанит содержит примеси Al₂O₃ (~3 mac. %), F (0.7–1.0 mac. %), P₂O₅ (0.5– 0.60 мас. %), Zr (260 гр/т) и Sr (717 гр/т) (табл. 1). Редкоэлементный спектр титанита, нормированный к составу хондрита [7], демонстрирует значительное обогащение легкими РЗЭ (~1000 хондритовых единиц) с плавным уменьшением к промежуточным и тяжелым РЗЭ (~10 хондритовых единиц). Европиевая аномалия в титаните практически отсутствует $Eu/Eu^* = 1.04$.

Валовый состав породы был рассчитан согласно методике, описанной в работе [10], и показывает следующие содержания петрогенных элементов: 47.6 мас. % SiO₂, 2.3 мас. % TiO₂, 23.3 мас. % Al₂O₃, 3.9 мас. % FeO, 4.9 мас. % MgO, 13.3 мас. % СаО и 4 мас. % Na₂O. Согласно реконструированному составу, эклогит Uv-180 характеризуется дифференцированным спектром распределения РЗЭ с понижением от легких РЗЭ к тяжелым ($\Sigma LREE = 104$ гр/т; $\Sigma HREE = 2.7$ гр/т; $La_n/Lu_n = 30.5$) (рис. 36). Согласно редкоземельному спектру валового состава породы можно сделать вывод о том, что распределение РЗЭ и форму спектра контролирует титанит. Эклогит Uv-180 (табл. 1) показывает высокие содержаниям ванадия (188 гр/т), никеля (242 гр/т) и стронция (117 гр/т), при этом стронциевая (Sr/Sr* = = 0.24) и европиевая (Eu/Eu* = 1.06) аномалии в реконструированном составе эклогита Uv-180 отсутствуют.

Геотермобарометр Равна и Терри [11] позволяет получить независимые оценки температуры и давления для гранат-пироксен-кианит-коэситовой минеральной ассоциации. Рассчитанные значения (3.5 ± 0.32 ГПа и 920 ± 65°C) соответствуют полю стабильности коэсита.

Титанит является преобладающим минералом в породах умеренных ступеней метаморфизма, преимущественно амфиболитовой фации, в то время как рутил образуется на фоне повышения давления при *РТ*-параметрах, соответствующих условиям гранулитовой-эклогитовой фации [12], в результате реакции (1).

 $2\text{Czo} + 5\text{Ttn} \rightarrow 3\text{Grs} + 5\text{Rt} + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$

Модельная реакция образования титанита в метаморфических породах может быть записана в следующем виде $TiO_2 + SiO_2 + CaO = CaTiSiO_5$. В исследуемом образце, как и большинстве мета-

морфических пород, рутил и кварц/коэсит являются весьма распространенными минералами, тогда как CaO (известь) является крайне редким минералом, встречающимся в исключительных обстановках.

$$TiO_2 + SiO_2 + CaO = CaTiSiO_5$$
(2)

В то же время было показано, что в системе CMTiAS линии реакций для ассоциации гранат + + титанит + клинопироксен + рутил + коэсит пересекаются в инвариантной точке при давлении 6 ГПа и температуре 1100°C [13]:

$$Ca_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12} + 3TiO_{2} + SiO_{2} \rightarrow$$

$$\rightarrow 3CaTiSiO_{5} + Al_{2}SiO_{5}$$
Гроссуляр + Рутил + Коэсит \rightarrow
 \rightarrow Титанит + Кианит
(3)

Карбонаты кальция или карбонатитовые расплавы встречаются в природе в породах различной глубинности и геодинамических обстановок, включая породы верхней и нижней мантии. Ранее участие карбонатно-силикатного расплава в породах Кокчетавского массива предполагалось для объяснения реакционных структур [14]. Образование титанита также определяется участием углекислотного флюида в метаморфических реакциях, что было показано при изучении карбонатно-силикатных ультравысокобарических пород Кокчетавского массива (Северный Казахстан). Так, флюид, сосуществующий с минеральной ассоциацией, отвечающей пику метаморфизма, был значительно обогащен H₂O при XCO₂ < 0.1 [15]. Наиболее подходящим уравнением для определения ХСО₂ в титанит-рутил-содержащей минеральной ассоциации является следующая реакция [13]:

CaTiSiO₅ + CO₂ \rightarrow CaCO₃ + TiO₂ + SiO₂ Титанит + CO₂ \rightarrow Кальцит/Арагонит + (4) + Рутил + Кварц/Коэсит

Титанит в ксенолитах эклогитов из кимберлитов вплоть до настоящего момента, насколько нам известно, в литературе описан не был. В последнее время большинством исследователей признается, что изначально кимберлитовые расплавы могли представлять собой щелочно-карбонатитовые расплавы [16], реликты которых были установлены и в нижнемантийных алмазах [17]. Таким образом, наличие в протолите карбонатов или взаимодействие ксенолита эклогита с карбонатитовым расплавом могло привести к появлению в породе титанита. Развитие реакционных кайм вокруг зерен граната, клинопироксена, кианита и титанита указывает, что к моменту захвата кимберлитовым расплавом эта минеральная ассоциация уже существовала в изучаемом образце. Таким образом, формирование титанита в эклогитах не может быть связано с просачиванием кимберлитового расплава на стадии подъема.

Значительное метасоматическое изменение (ультра-)высокобарических пород, сформированных в результате субдукции их протолитов на глубины, превышающие 100 км, было показано на примере метаморфического комплекса в Западном Тянь-Шане (Западный Китай). В этом районе вмещающие породы голубосланцевой фации метаморфизма сечет карбонатно-кварцевая жила, содержащая также гранат, омфацит и титанит – характерные минералы для эклогитовой фации метаморфизма [18]. Предполагается, что внедрение обогащенного кальцием флюида привело к преобразованию вмещающих голубых сланцев в эклогит, со значительным перераспределением крупно-ионных литофильных и высокозарядных элементов, а также существенному увеличению содержания СаО от 6-7 мас. % в голубых сланцах до >13 мас. % в эклогите.

Считается, что коэсит-кианитовые эклогиты были образованы в результате субдукции комплексов океанической коры с их последующим преобразованием в ультравысокобарических условиях (например, [2]). Наличие европиевой аномалии (Eu/Eu* = 1.23) и низких суммарных концентраций тяжелых РЗЭ в гранате в изученном образце предполагает габброиды в качестве возможного протолита для эклогита [19]. Кроме того, существенное модальное количество кианита (~17 об. %), значение Ca# > 0.5 в гранате и валовое содержание Al₂O₃ = 23.2 мас. % в изученном эклогите, возможно, указывают на заметное обогащение протолита породы плагиоклазом.

Кристаллизация породообразующих минералов (гранат + омфацит + кианит) и акцессорного рутила на пике метаморфизма происходила совместно при 3.5 ± 0.32 ГПа и $920 \pm 65^{\circ}$ С. Согласно нашим минералого-петрографическим наблюдениям, таким, как отсутствие включений титанита в породообразующих минералах и его нахождение в межзерновом пространстве, можно сделать вывод о более позднем образовании титанита в изученном образце, вероятнее всего, в процессе метасоматического воздействия флюида/расплава. Присутствие кальцита в межзерновом пространстве, в том числе в виде включений в гранате, указывает на существенную роль карбонатнорасплава/флюида при кристаллизации го первичных породообразующих минералов, а образование кальцит-содержащего симплектита вокруг титанита в изученном образце, вероятнее всего, связано с транспортировкой ксенолита кимберлитовым расплавом к поверхности (на-пример, [10, 20]).

Образование титанита в эклогите Uv-180, повидимому, могло также происходить в результате метасоматического воздействия флюида/расплава на метаморфическую породу, обогащенную кальцием, стронцием, крупными литофильными элементами и свинцом, по механизму, схожему с описанным в работе [18]. Следует отметить, что следов перекристаллизации рутила в титанит в изученном образце не обнаружено, в отличие от пород Западного Тянь-Шаня, что заслуживает более детального и прецизионного изучения эклогита Uv-180 в дальнейшем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Д.М. благодарит Международную программу стипендий президента Китайской академии наук (PIFI, грант 2019PC0033). С.А. признательна за поддержку Немецкого фонда "Forschungsgemeinschaft" (DFG-grant AU356/11).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 21-77-10006. Отбор образцов выполнен в рамках госзадания ИГМ СО РАН.

FIERCE признателен за финансовую поддержку "Wilhelm and Else Heraeus Foundation" и "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG, INST 161/921-1 FUGG and INST 161/923-1 FUGG). FIERCE № 90.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Соболев Н.В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 95–104.
- 2. Jacob D.E. Nature and Origin of Eclogite Xenoliths from Kimberlites // Lithos. 2004. № 77. P. 295–316.
- Pearson D.G., Shirey S.B., Bulanova G.P., Carlson R.W., Milledge H.J. Re-Os Isotope Measurements of Single Sulfide Inclusions in a Siberian Diamond and Its Nitrogen Aggregation Systematics // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63. P. 703–711.
- Aulbach S., Heaman L.M., Jacob D.E., Viljoen K.S. Ages and Sources of Mantle Eclogites: ID-TIMS and in situ MC-ICPMS Pb-Sr Isotope Systematics of Clinopyroxene // Chemical Geology. 2019. V. 503. P. 15–28.
- Mikhailenko D.S., Aulbach S., Korsakov A.V., Golovin A.V., Gerdes A., Malygina E.V., Stepanov A.S., Yi-Gang Xu. Origin of Graphite-diamond-bearing Eclogites from Udachnaya Kimberlite Pipe // Journal of Petrology. 2021. V. 62. № 8. P. 1–32. https://doi.org/10.1093/petrology/egab033
- Coleman R.G., Lee D.E., Beatty L.B., Brannock W.W. Eclogites and Eclogites: Their Differences and Similarities // Geological Society of America Bulletin. 1965. V. 76. P. 483–508.

- 7. *Morimoto N*. Nomenclature of Pyroxenes // Mineralogy and Petrology. 1988. V. 39. P. 55–76.
- Taylor L.A., Neal C.R. Eclogites with Oceanic Crustal and Mantle Signatures from the Bellsbank Kimberlite, South Africa, Part I: Mineralogy, Petrography, and Whole Rock Chemistry // Journal of Geology. 1989. V. 97. P. 551–567.
- McDonough W.F., Sun S.-s. The Composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Mikhailenko D., Golovin A., Korsakov A., Aulbach S., Gerdes A., Ragozin A. Metasomatic Evolution of Coesite-Bearing Diamondiferous Eclogite from the Udachnaya Kimberlite // Minerals. 2020. 10. 383.
- Ravna E.K., Terry M.P. Geothermobarometry of Phengite-kyanite-quartz/coesite Eclogites // Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference. Hot Springs, Virginia, USA. 2003. P. 3145.
- 12. John T., Klemd R., Klemme S., Pfänder J.A., Hoffmann J.E., Gao J. Nb–Ta Fractionation by Partial Melting at the Titanite–rutile Transition // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. V. 161. № 1. P. 35–45.
- Tropper P., Manning C.E. The Current Status of Titanite-rutile Thermobarometry in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks: The Influence of Titanite Activity Models on Phase Equilibrium Calculations // Chemical Geology. 2008. V. 254. P. 123–132. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.01
- Корсаков А.В., Тениссен К., Козьменко О.А., Овчинников Ю.И. Реакционные структуры в клиноцоизитовых гнейсах // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 4. С. 499–512.
- 15. Ogasawara Y., Fukasawa K., Maruyama S. Coesite Exsolution from Supersilicic Titanite in UHP Marble from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 454–461.
- Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss Y. Towards a New Model for Kimberlite Petrogenesis: Evidence from Unaltered Kimberlites and Mantle Minerals // Earth-Science Reviews. 2014. V. 139. P. 145–167.
- Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., Wirth R. A Primary Natrocarbonatitic Association in the Deep Earth // Mineralogy and Petrology. 2016. V. 110. P. 387–398.
- Beinlich A., Klemd R., John T., Gao J. Trace-element Mobilization During Ca-metasomatism Along a Major Fluid Conduit: Eclogitization of Blueschist as a Consequence of Fluid–rock Interaction // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. V. 74. № 6. P. 1892–1922.
- Aulbach S., Jacob D.E. Major- and Trace-elements in Cratonic Mantle Eclogites and Pyroxenites Reveal Heterogeneous Sources and Metamorphic Processing of Low-pressure Protoliths // Lithos. 2016. V. 262. P. 586–605.
- 20. Carswell D.A., Wilson R.N., Zhai M. Ultra-high Pressure Aluminous Titanites in Carbonate-bearing Eclogites at Shuanghe in Dabieshan, Central China // Mineralogical Magazine. 1996. V. 60. № 400. P. 461–471.

TITANITE IN COESITE-KYANITE-BEARING ECLOGITE FROM KIMBERLITE PIPE UDACHNAYA

D. S. Mikhailenko^{*a,b,c,f,#*}, S. Aulbach^{*d,e*}, A. V. Korsakov^{*a*}, A. V. Golovin^{*a*}, Academician of CAS Y. Xu^{*b,c*}, and Corresponding Member of the RAS F. V. Kaminsky^{*f*}

^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ^bState Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, Kehua street, Tianhe district, 510640, China

^cCAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou, 510640, China

^dInstitut für Geowissenschaften, Goethe-Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, Germany

^eFrankfurt Isotope and Element Research Center (FIERCE), Goethe-University Frankfurt, Frankfurt am Main, Germany

^fVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKhI), Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: pazilovdenis@igm.nsc.ru

The mineralogical and geochemical features of titanite and associated minerals in a rare sample of kyanite-coesite-rutile-bearing eclogite from the Udachnaya-Vostochnaya kimberlite pipe have been studied in detail. Subidiomorphic titanite grains (100–300 μ m) were identified in the intergranular space. The composition of individual grains of titanite is characterized by a constant presence of Al₂O₃, F, P₂O₅, Zr, and Sr impurities but varies within the xenolith. Based on the absence of titanite inclusions in the rock-forming minerals and their presence in the intergranular space, titanite was formed in the studied sample at a late stage of its formation, most likely in the process of metasomatic action of the fluid/melt. Crystallization of rock-forming minerals (garnet + omphacite + kyanite) and accessory rutile occurred jointly at 3.5 ± 0.32 GPa and $920 \pm 65^{\circ}$ C. The value of Eu/Eu* = 1.06 in the reconstructed bulk composition of the rock, the high modal content of kyanite (~17% vol.), and the value of Ca# = Ca/(Ca + Mg + Fe + Mn) > 0.5 in garnet indicate a subduction nature of the studied eclogite. Most likely, the formation of titanite in the studied sample occurred as a result of the metasomatic action of a fluid/melt enriched in calcium, strontium, large lithophilic elements, and lead, by a mechanism similar to the formation of eclogites in the units of the Western Tien Shan.

Keywords: eclogite, titanite, rutile, kimberlite, subduction, metamorphism

——— МИНЕРАЛОГИЯ ——

УДК 552.08:548.32

ОЦЕНКА МЕХАНИЗМОВ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСИ ТИТАНА В СОСТАВ MgSiO₃ БРИДЖМАНИТА

© 2022 г. Член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин^{1,*}, А. В. Бобров^{1,2,3,**}

Поступило 08.12.2021 г. После доработки 20.12.2021 г. Принято к публикации 21.12.2021 г.

Методом атомистического моделирования проведено тестирование механизмов образования твердых растворов титанистого бриджманита в системе MgSiO₃-MgTiO₃. Полученные данные сопоставлены с результатами экспериментов. Показано, что изоморфная емкость бриджманита по титану при *PT*-параметрах холодной зоны субдукции систематически выше, чем для условий мантийной геотермы, и заметно повышается с глубиной.

Ключевые слова: кристаллическая структура MgSiO₃, гипотетический MgTiO₃ бриджманит, энтальпия смешения, изоморфная емкость бриджманита по титану **DOI:** 10.31857/S2686739722040053

Бриджманит (Al-(Mg,Fe)SiO₃ со структурой перовскита) является главной фазой нижней мантии Земли, его содержание составляет примерно 70% от ее общего объема [1]. С учетом огромной протяженности нижней мантии, бриджманит можно рассматривать как самый распространенный минерал Земли в целом. Характерно, что бриджманит количественно преобладает и в ассоциации фаз, образующихся при погружении базальтов на глубины нижней мантии, где его доля может достигать 50 объемных % [2]. Свое название и, соответственно, статус минерала бриджманит получил только в 2014 г., когда в составе прожилков из метеорита, упавшего в Австралии в 1879 г., было впервые структурно подтверждено присутствие (Mg,Fe)SiO₃-перовскита [3].

К числу природных находок бриджманита можно отнести включения в так называемых сверхглубинных природных алмазах. В этих алмазах бриджманит ассоциирует с дейвмаоитом (CaSiO₃ со структурой перовскита, недавно полу-

имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия чившим статус минерала [4]), ферропериклазом и стишовитом, а также в редких случаях с джеффбенитом (ТАРР), эллинаитом (Са-Сг оксидом с перовскитовой структурой), Mg-Cr-Fe и другими оксидами с ромбической структурой, титанитом, мервинитом и некоторыми другими минералами [5]. Несмотря на то что (Mg, Fe)SiO₃ с перовскитовой структурой не был подтвержден ни в одном включении в алмазе, допущение о возможном присутствии бриджманита определяется ассоциацией с ферропериклазом, так как этот парагенезис однозначно характеризует термодинамические условия нижней мантии. В условиях переходной зоны и верхней мантии парагенезис фаз аналогичного состава (Mg,Fe)SiO₃ + (Mg,Fe)O считается "запрещенным" и уступает место $(Mg, Fe)_2SiO_4$ (оливину/вадслеиту/рингвудиту).

В большинстве случаев примесь TiO_2 в бриджманите не превышает 0.2 мас %, что соответствует средним концентрациям титана в мантии Земли. Тем не менее некоторые богатые титаном комбинированные включения в алмазах были интерпретированы как продукты декомпрессионного разложения бриджманита. Рассчитанный состав первичного бриджманита характеризуется более высокими содержаниями титана, которые изменяются в диапазоне от 4 до 7 мас % TiO₂ [6]. Считается, что такие разности этого минерала образуются в условиях погружающихся литосферных плит.

В экспериментах, проведенных в модельной системе MgSiO₃-MgTiO₃ при 21-24 ГПа и 1600°С, был установлен широкий диапазон вхождения

¹Московский государственный университет

³Институт экспериментальной минералогии

имени Д.С. Коржинского Российской академии наук, Московская область, Черноголовка, Россия

^{*}E-mail: neremin@mail.ru

^{**}E-mail: archi@geol.msu.ru



Рис. 1. Суперъячейка $3 \times 3 \times 3$ структурного типа бриджманита, использованная для расчетов свойств смешения в системе MgSiO₃-MgTiO₃.

титана в состав бриджманита (5–13 мас % TiO₂), причем более высокая концентрация TiO₂ отмечается в отсутствии других фаз [6]. Одновременно наблюдается довольно четкая отрицательная корреляция между содержаниями титана и кремния, свидетельствующая о преобладании механизма вхождения титана в бриджманит ^{VI}Ti⁴⁺ = ^{VI}Si⁴⁺, при реализации которого содержание магния в минерале практически не изменяется.

Целью настоящего исследования явились получение количественной оценки изоморфной емкости бриджманита по примесному титану при различных мантийных давлениях и температурах с помощью методов атомистического моделирования и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными, представленными в вышеуказанных публикациях.

Для расчетов свойств смешения в системе $MgSiO_3$ — $MgTiO_3$ использовалась оптимизированная частично ионная модель межатомных парных потенциалов [8], хорошо зарекомендовавшая себя при моделировании кристаллических структур, упругих и термодинамических свойств разнообразных силикатов. Ранее эта модель использовалась нами для оценки вхождения примесных ионов в состав некоторых мантийных фаз — Cr^{3+} в бриджманит и CaSiO₃ со структурой перовскита [9] и Ti⁴⁺ в гранат [10].

Расчеты изоморфного вхождения ионов Ti⁴⁺ осуществлялись методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP [11] в

сверхструктурных ячейках бриджманита размером $3 \times 3 \times 3$ со снятой нетрансляционной симметрией, содержащих 540 атомов (рис. 1). Расчеты осуществлялись в диапазоне давлений и температур 6.5–30 ГПа и 850–2200 К.

Для оценок изоморфной емкости был сконструирован гипотетический минал состава MgTiO₃, изоструктурный бриджманиту. Некоторые структурные, физические и термодинамические характеристики этой виртуальной фазы при различных *PT*-параметрах, отвечающих мантийной геотерме [12], приведены в табл. 1.

Для оценки энергии дефектов и изоморфной емкости титана в исследуемых структурах использовались две теоретические модели: расчет в сверхструктурных ячейках и в пределе бесконечно разбавленной примеси. Использовались ячейки размером 3 × 3 × 3 по отношению к базовой перовскитовой для 16 различных соотношений катионов Ті и Si по октаэдрическим позициям. Для расчетов выбиралось несколько "оптимальных" атомных конфигураций, наилучшим образом имитирующих статистическое распределение атомов в разупорядоченном твердом растворе по методике, изложенной в [13].

Результаты расчетов параметров взаимодействия (энергии смешения) и энтальпии смешения приведены в табл. 2 и на рис. 2. Как видно из таблицы, полученные значения параметра взаимодействия для состава $MgSiO_3$ (Q1) оказались большими, чем для состава $MgTiO_3$ (Q2) в полном соответствии с правилом полярности изоморфизма. Также обратим внимание, что расчеты в пределе бесконечного разбавления и суперъячейках дают в рамках одной модели межатомных потенциалов хорошо согласующиеся между собой значения, что фиксировалось нами ранее и в других системах [14].

Отметим, что при изменении термодинамических условий по геотерме мантии Земли или в условиях холодной зоны субдукции [15] значение энтальпии смешения меняется незначительно, особенно в областях малых концентраций титана в бриджманите. Это связано с конкурирующим действием двух факторов — температуры (повышающей колебательный вклад энтропии смешения) и давления (подавляющего изоморфное замещение по правилу депрессии для извовалентного изоморфизма). Как следует из полученных результатов, значения энтальпии смешения в холодной зоне субдукции оказываются систематически ниже, чем при условиях мантийной геотермы.

Учитывая, что энтропийный фактор при повышении температуры способствует росту смесимости в этой системе, можно сделать вывод, что при повышении давления от 6.5 до 30 ГПа изоморфная емкость бриджманита по титану будет систематически и существенно возрастать.

	МgTiO ₃ (6.5 ГПа)	MgTiO ₃ (15 ГПа)	МgTiO ₃ (25 ГПа)	MgTiO ₃ (30 ГПа)
<i>a</i> , Å	5.24	5.19	5.13	5.11
b, Å	7.40	7.31	7.21	7.18
<i>c</i> , Å	5.03	4.96	4.90	4.87
V, Å ³	195.10	188.21	181.49	178.57
d (^{VI} Ti−O), Å	2 × 1.915	2 × 1.897	2 × 1.879	2×1.871
	2 × 1.917	2 × 1.899	2×1.881	2 × 1.873
	2 × 1.959	2 × 1.939	2 × 1.918	2 × 1.909
<i>К</i> , ГПа	214.9	250.6	290.3	309.6
$C_{\rm V}$, Дж/моль К	123.2	123.2	123.4	123.4
	(1800 K)	(1900 K)	(2150 K)	(2200 K)
<i>S</i> , Дж/моль К	272.8	272.7	281.4	281.3
	(1800 K)	(1900 K)	(2150 K)	(2200 K)

Таблица 1. Характеристики виртуальной фазы MgTiO₃, изоструктурной бриджманиту при различных температурах и давлениях

Таблица 2. Расчет параметров взаимодействия и энтальпии смешения (КДж) в системе MgSiO₃-MgTiO₃ при различных температурах и давлениях, отвечающих геотерме мантии Земли [12] и холодной зоне субдукции [15]

<i>Р</i> , ГПа	<i>Т</i> , К	Q1	Q2	ΔH (0.1 MgTiO ₃)	ΔH (0.2 MgTiO ₃)	V _{Ti4+} , %		
Условия мантии Земли								
6.5	1800	42.62	11.95	3.56	6.82	3-5		
15	1900	41.51	11.76	3.47	6.66	3-5		
20	2000	42.08	10.55	3.50	6.58	4-6		
25	2150	42.18	9.92	3.51	6.51	5-7		
30	2200	41.77	9.85	3.47	6.45	5-7		
Условия холодной зоны субдукции								
6.5	850	30.96	23.62	2.72	4.72	3-5		
15	1250	33.96	19.37	2.92	4.96	5-7		
20	1420	34.07	17.76	2.92	4.93	7—9		
25	1570	35.67	16.42	3.03	5.09	9-11		
30	1670	35.93	15.70	3.05	5.10	10-12		

Оценка изоморфной емкости проводилась путем построения концентрационных зависимостей энергии Гиббса. Равновесные составы фаз определялись согласно [16] как абсциссы точек касания общей касательной к кривой концентрационной зависимости $\Delta G(x)$. Расчеты осуществлялись в 3 × 3 × 3 суперъячейках для 16 различных составов твердого раствора с расчетом колебательного спектра кристалла и последующего определения колебательного вклада в энтропию смешения при заданных температурах и давлениях. Конфигурационная энтропия кристалла S_{КОНФ} рассчитывалась с помощью статистико-термодинамических моделей для однопозиционной бинарной смеси по формуле (1):

$$S_{\rm KOH\Phi} = -kN \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right].$$
(1)

Колебательный вклад S_{КОЛ} в общую энтропию смешения S_{cm} рассчитывался по формуле (2):

$$S_{\text{KOII}} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2, \tag{2}$$

где S(x) — энтропия твердого раствора заданного состава, а S_1 и S_2 – энтропии MgSiO₃ и MgTiO₃ соответственно. Расчеты показали, что основной вклад (от 75 до 85%) в общую энтропию смешения при изучаемых температурах для данных систем дает конфигурационная составляющая, а колеба-





Рис. 2. Изменение энтальпии смешения в системе $MgSiO_3$ (бриджманит) – $MgTiO_3$ в условии температур и давлений, соответствующих геотерме мантии Земли. Сплошные линии – расчет в приближении бесконечно разбавленного дефекта при *PT*-условиях из табл. 1. Квадратами показаны усредненные расчетные значения энтальпии смешения для различных атомных конфигураций в $3 \times 3 \times 3$ сверхьячейке для составов: 4, 7, 15 и 24% $MgTiO_3$ для P = 30 ГПа и T = 2200 К; кружками – для P = 30 ГПа и T = 1670 К соответственно.

тельная энтропия составляет не более 25% от общей энтропии.

Расчеты, представленные в табл. 2, показали, что изоморфная емкость бриджманита по титану $(V_{Ti4+}, \%)$ в зоне субдукции систематически выше, чем для условий мантийной геотермы, и заметно повышается с глубиной. В связи с тем, что корово-мантийное взаимодействие при субдукции океанической коры на различные мантийные глубины является главным механизмом обеспе-

чения высоких содержаний TiO_2 в локальных участках мантии Земли, установленная в настоящей работе максимальная емкость бриджманита по примесному титану при параметрах холодной субдукции может служить объяснением высоких концентраций титана (до 7 мас % TiO_2) в некоторых природных бриджманитах из включений в алмазе. Такие богатые титаном включения являются геохимическими индикаторами корового субстрата в веществе нижней мантии Земли.

В заключение следует отметить, что в экспериментальной работе [7] в ассоциации с титансодержащим бриджманитом при давлении более 20 ГПа была получена еще одна фаза с перовскитовой структурой, также относящаяся к ряду твердых растворов MgSiO₃-MgTiO₃, но имеющая гораздо более высокое содержание титана (до 51 мас % ТіО₂). При этом стабильность фазы простирается в область пониженного давления вплоть до 17 ГПа. Кроме того, при 20 ГПа и 1600°С с добавлением алюминия к данной систебыла впервые получена фаза состава ме $[Mg_{5/6}Al_{1/6}][Si_{1/2}Ti_{1/3}Al_{1/6}]O_3$, представляющая собой троекратно увеличенную сверхструктуру идеального MgSiO₃-бриджманита, появление которой связано с упорядочением Ті в одной из октаэдрических позиций в структуре минерала [17]. Оценка механизмов вхождения титана в такие фазы представляет собой отдельную задачу для будущих исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке проекта РНФ 21-17-00147 и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Andrault D. Properties of Lower-mantle Al-(Mg,Fe)SiO₃ Perovskite // Geological Society of America. Special Papers. 2007. V. 421. P. 15–36.
- 2. *Irifune T., Ringwood A.E.* Phase Transformations in Subducted Oceanic Crust and Buoyancy Relationships at Depths of 600–800 km in the Mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1993. V. 117. № 1–2. P. 101–110.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. Discovery of Bridgmanite, the Most Abundant Mineral in Earth, in a Shocked Meteorite // Science. 2013. V. 346. Iss. 6213. P. 1100–1102.
- 4. Tschauner O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Gilbert Corder S.N., Bechtel H.A., Tischler J., Rossman G.R. Discovery of Davemaoite, CaSiO₃-perovskite, as a Min-

eral from the Lower Mantle // Science. 2021. V. 374. N $_{9}$ 6569. P. 891–894.

- 5. *Kaminsky F.V.* The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure. Springer, 2017. 331 p.
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B. Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions // Science. 2011. V. 334. P. 54–57.
- Matrosova E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Yu., *Irifune T.* Titanium-rich Phases in the Earth's Transition Zone and Lower Mantle: Evidence from Experiments in the System MgO–SiO₂−TiO₂(±Al₂O₃) at 10– 24 GPa and 1600 °C // Lithos. 2020. V. 366–367. № 105539.
- Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Serge A. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11780– 11795.
- Марченко Е.И., Бобров А.В., Еремин Н.Н. Оценка механизма вхождения примеси хрома в CaSiO₃ и MgSiO₃ фазы нижней мантии Земли при давлениях 18–25 ГПа // ДАН. 2019. Т. 488. № 5. С. 530–533.
- Еремин Н.Н., Гостищева Н.Д., Бобров А.В., Бенделиани А.А., Бурова А.И. Оценка вхождения ионов Ti⁴⁺ в состав мантийных гранатов: результаты атомистического моделирования // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 1. С. 48–51.

- Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simulation. 2003. V. 29. № 5. P. 291–341.
- Brown J.M., Shankland T.J. Thermodynamic Parameters in the Earth as Determined from Seismic Profiles // Geophys. J. R. Astr. Soc. 1981. V. 66. P. 579–596.
- 13. *Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S.* Choice of the Supercell with the Optimum Atomic Configuration in Simulation of Disordered Solid Solutions // Glass Physics and Chemistry. 2008. V. 34. № 1. P. 9–18.
- Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid Solutions of Monazites and Xenotimes of Lanthanides and Plutonium: Atomistic Model of Crystal Structures, Point Defects and Mixing Properties // Computational Materials Science. 2019. V. 157. P. 43–50.
- Komabayashi T., Omori S., Maruyama S. Petrogenetic Grid in the System MgO–SiO₂–H₂O up to 30 GPa, 1600°C: Applications to Hydrous Peridotite Subducting into the Earth's Deep Interior // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. B03206.
- 16. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Walter M.J., Pushcharovsky D.Yu., Irifune T. Bridgmanite-like Crystal Structure in the Novel Ti-rich Phase Synthesized at Transition Zone Condition // American Mineralogist. 2017. V. 102. No. 1. P. 227–230.

ESTIMATION OF THE MECHANISMS OF TITANIUM IMPURITY INCORPORATION IN THE COMPOSITION OF MGSIO₃ BRIDGMANITE

Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin^{*a*,#} and A. V. Bobrov^{*a*,*b*,*c*,##}

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ^cKorzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,

Moscow oblast, Chernogolovka, Russian Federation

[#]E-mail: neremin@mail.ru

##E-mail: archi@geol.msu.ru

The mechanism of the formation of solid solutions of titanium bridgmanite in the $MgSiO_3-MgTiO_3$ system was tested by the method of atomistic modeling. The data obtained were compared with the experimental results. It was shown that the titanium isomorphic capacity of bridgmanite in the cold subduction zone is systematically higher than that for the conditions of the mantle geotherm and noticeably increases with depth.

Keywords: crystal structure of MgSiO₃, hypothetical MgTiO₃ bridgmanite, enthalpy of mixing, isomorphic capacity of bridgmanite in relation to titanium

УДК 551.24+551.251

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСГУМАЦИИ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ПОРОД ПРИ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ СУБДУКЦИИ

© 2022 г. Академик РАН В. В. Ревердатто¹, О. П. Полянский¹, А. Н. Семенов^{1,*}, А. В. Бабичев¹

Поступило 12.11.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принято к публикации 27.12.2021 г.

Предложена термомеханическая численная модель процесса субдукции и последующего подъема к коре континентальных метаосадков. Модель "холодной" субдукции описывает механизм формирования метаморфических комплексов высоких давлений, которые представляют смесь метапелитов и метабазитов — положительно и отрицательно плавучего (относительно верхней мантии) материала континентальной коры. Триггером возвратного течения служат дегидратация и снижение вязкости субдуцируемого вещества в условиях, не достигающих плавления. Даны оценки скорости эксгумации, формы *PT*-трендов на прогрессивной и регрессивной стадии метаморфизма, приводится сравнение с природными комплексами. Показано, что механизм диапирового возвратного потока характеризуется скоростями эксгумации высокобарических комплексов в 2–3 раза ниже скорости субдукции. Предложенный механизм субдукции и диапирового подъема может рассматриваться как возможный для объяснения эксгумации континентальных осадков в отсутствии плавления.

Ключевые слова: субдукция, численное моделирование, вязкость, фазовый переход, всплывание **DOI:** 10.31857/S2686739722040156

Проблема механизмов формирования и подъема субдукционных метаморфических комплексов и сохранность высокобарических минеральных ассоциаций является остро дискуссионной. Предложены разнообразные способы образования и вывода к поверхности пород высоких и сверхвысоких давлений, среди которых рассматриваются следующие: возвратные течения вещества в субдукционном канале [1, 2] или в аккреционной призме [3], модель эдукции (выведение континентальной коры после разрыва с океанической) [4], механизм деламинации материала коры от мантийного субстрата и его экструзия [5], надсубдукционные транс-мантийные диапиры [6-8]. Высказано предположение, что большая часть субдуцируемого метаосадочного материала за счет положительной плавучести не погрузилась в мантию, а была перенесена в основание коры континентов [9]. На основе моделирования фазовых равновесий при высоких и ультравысоких давлениях предполагается [10], что существует порог, глубже которого механический композит из кислых и базитовых пород становится отрицательно плавучим относительно вещества мантии. Такой порог соответствует интервалу от 80 до 160 км для соотношения кислых/базитультрабазитовых пород 1: 3 и более 160 км для соотношения 2: 3. Как правило, в качестве причины положительной плавучести субдуцированного вещества предполагается плотностной контраст между веществом мантии и метаосадками коры (метапелиты, метакарбонаты, метаграувакки). При отделении от субдукционной плиты метаосадки способны вернуться к поверхности.

Для выяснения термомеханических параметров и кинематических характеристик механизма подъема субдуцированного вещества с отрицательной плавучестью нами построена 2D термомеханическая многокомпонентная модель, являющаяся развитием механической модели [11, 12]. Геометрия модели, термические и кинематические граничные условия показаны на рис. 1.

Предполагается, что верхняя часть погружающейся континентальной плиты представляет собой двуслойную структуру: верхний 5-км слой состоит из метапелита, нижний слой толщиной 10 км имеет метабазитовый состав. Треугольная область в нижнем левом углу представляет собой недеформируемую, погружающуюся континентальную плиту, на поверхности которой допуска-

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

^{*}*E*-mail: semenov@igm.nsc.ru



Рис. 1. Геометрия, термические и кинематические граничные условия модели континентальной субдукции. Цвет на вставке и на всех последующих рисунках с результатами численных экспериментов соответствует типам пород, исходных и преобразованных при дегидратации: коричневый — метапелиты, оранжевый — дегидратированный метапелит+вода, зеленый — базиты, красный — дегидратированный метабазит + вода, голубой — мантийный клин, синий — субдукционная плита. Справа приведен профиль температуры в начальный момент.

ется проскальзывание. На левой границе модельной области задается скорость потока (1, 2.5, 5 или 10 см/год), соответствующая погружению жесткой плиты с углом наклона 30°; нижняя граница — фиксирована и открыта для проникновения вещества.

В начальный момент времени вся расчетная область вне плиты заполнена мантийным материалом. Температура в плите распределена в начальный момент времени по глубине по закону [13]:

$$T(z) = T_m \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{kt_{\text{пл}}}}\right)$$

где t_{nn} — возраст плиты (130 млн л.), z — глубина (м), $T_m = 1300^{\circ}$ С — температура в мантии, k = 2.5 Вт/(м K) — теплопроводность метаосадков и 3.5 Вт/(м K) — мантийного клина, теплоемкость $C_p = 1250$ Дж/К принята одинаковой. На боковых стенках во время расчета поддерживается указанное распределение температуры. На верхней и нижней поверхности заданы граничные условия постоянной температуры и теплового потока Q = 25 мВт/м². В коре учитываются радиационные тепловые источники мощностью 1.52 мкВт/м³.

Физические параметры модели выбраны на основе экспериментальных и расчетных *PT*-характеристик природных ассоциаций высоких давлений. Плотность по [10] принята для мантии 3330 кг/м³, для метапелитового слоя 3050 кг/м³ (при P > 1.5 ГПа), для базитового слоя она меня-

ется от 3200 до 3400 кг/м³ при фазовом переходе базальт—эклогит на глубине около 60 км. Изменения плотности задаются необратимыми, т.е. эксгумированный материал остается той же плотности, достигнутой при максимальном погружении.

Вязкость мантийного клина, согласно [13, 14], принята постоянной 10¹⁹ Па-с. Предполагается. что на некоторой глубине происходит дегидратация погружающегося метапелитового и метабазитового материала (глинистых минералов первого и серпентина, амфибола, хлорита и др. второго). По оценкам [15] выделение в течение очень короткого периода времени 10–100 тыс. лет 5–7 × × 10⁻¹⁰ моль H₂O/см³/год предполагает, что дегидратация сублуцированных пород может происходить как локализованный процесс на определенной глубине. В упрощенной петрологической модели мы принимаем фиксированную глубину дегидратации (35 кбар, т.е. 105 км), соответствующую дегидратации водных минералов при "холодной" субдукции [14]. Существенным элементом модели является условие снижения вязкости при формировании меланжа с наличием водосодержащих минералов, либо ввиду повышенной флюидонасыщенности дегидратированных субдуцированных осадков. Это предположение основывается на экспериментальных данных о ничтожно малой проницаемости пород мантийного клина (гарцбургитов и серпентинитов) - менее 10^{-24} м² при температуре выше 300-400 °C и давлении выше 100-150 МПа согласно работе [16].

Эффект выделения 4—5 вес. % воды при дегидратации учитывается в модели путем снижения эффективной вязкости метапелитового и метабазитового материала на три порядка от 10²¹ до 10¹⁸ Па с в соответствии с экспериментальными данными [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Чтобы протестировать предложенную модель термохимической конвекции, использовался метод конечных элементов, реализованный в пакете [https://www.ansvs.com/prod-ANSYS Fluent ucts/fluids/ansys-fluent]. Решается система уравнений Навье-Стокса в приближении сжимаемой жилкости: уравнение неразрывности, уравнение движения и уравнение сохранения энергии. Полная система уравнений и метод решения описаны в [18]. Расчеты проведены с использованием конечно-разностных структурированных сеток с шагом 200 м. Области, где происходило основное движение, сетки имеют сгущение с размером элемента 100 м. Выполнено моделирование с перебором термореологических параметров мантии и субдуцированных осадков при разных кинематических граничных условиях.

Результаты моделирования приведены на рис. 2a, 26, в в форме картины распределения вещества разного состава (показано в цвете) и температуры (в изолиниях). Показаны картины на стадии завершения эксгумации пород, когда вещество достигает границы мантии и коры, для вариантов быстрой и медленной субдукции со скоростью 10, 5 и 1 см/год.

Погружение континентальных осадков происходит в субдукционном канале со скоростью, отличающейся от скорости субдукции плиты ввиду вязкого трения на границе раздела метаосадков с мантийным клином (рис. 2). При этом толщина слоя осадков и метабазитов меняется по мере погружения. При наименьшей скорости субдукции из рассмотренных формируется аккреционный клин (призма) шириной около 50 км, состоящий из легких метапелитовых осадков (рис. 2в).

Во всех моделях на глубине 105–110 км происходит накопление дегидратированного вещества со свободным флюидом. Когда аккумулируется достаточная критическая масса маловязкого легкого вещества, начинается процесс эксгумации с формированием канала, форма которого определяется конвекцией в мантийном клине, а также перепадом вязкости между мантийным и субдуцированным веществом в дегидратированном состоянии. Интервал времени между погружением и началом подъема составляет примерно 200– 300 тыс. лет при скорости субдукции 10 см в год, для медленного погружения со скоростью 5, 2.5 и 1 см в год это время составляет 1.6 млн лет, 2 млн лет и 7 млн лет соответственно. В модели с высокой скоростью субдукции канал состоит в основном из метапелитового материала с захватом небольших порций эклогитов (рис. 2а, вставка). У основания коры эклогит образует обособленное тело в виде линзы, заключенной в маловязкий метапелитовый гнейс. Температура в восходящем потоке вещества меняется слабо ввиду высокой скорости эксгумации. Она закономерно растет с уменьшением скорости субдукции: 510°C для модели высокоскоростной субдукции (10 см/г), 550°C для модели субдукции 5 см/год, 600°C - для 2.5 см/год и 640°C для медленнойсубдукции 1 см в год.

Моделирование позволяет охарактеризовать скорость подъема высокобарических комплексов. Для случая погружения плиты 10 см в год на начальной стадии скорость подъема достигает 5 см/год, по мере подъема и приближения к основанию коры скорость падает до 2-3 см в год и вещество скапливается под границей кора-мантия. Средняя скорость подъема от максимальной глубины погружения до основания коры составляет 3.5, 1.7, 1.2 и 0.5 см в год для моделей при скорости субдукции 10, 5, 2.5 и 1 см в год соответственно. Таким образом, установлено, что скорость эксгумации определяется массовым потоком вещества в субдукционном канале: при поступлении большего объема метаосадков в область деламинации скорость подъемного потока возрастает.

При средней скорости погружения плиты (2.5 см/год) соотношение метапелитов и метабазитов с эклогитами при подъеме увеличивается в виду того, что часть эклогитов погружается в субдукционном канале. Метапелитовый материал во фронтальной верхней части восходящего потока выносит вверх более плотный эклогитовый к основанию коры в подошве слоя (рис. 26). При наиболее медленной из рассмотренных скорости субдукции (1 см/год) в восходящем потоке доля метапелитового вещества становится немного меньше, примерно на 20%, в сравнении с предыдущей моделью. Структура восходящего потока характеризуется объемным соотношением метапелитов, гидратированных и дегидратированных метабазитов как 1: 1: 1.

По температурному полю и полю скоростей можно установить, что при данных параметрах в мантии формируются две конвективные ячейки, разделенные каналом поднимающегося вещества. Направление конвекции определяется движением холодной субдукционной плиты, с одной стороны, и глубиной отрыва (деламинации) метаосадочного слоя, с другой. В случае низкой скорости (1 см/год) конвекция в мантийном клине затухает, при этом формируется всего одна конвективная ячейка.



Рис. 2. Результаты моделирования субдукции и эксгумации континентального вещества (состав показан разным цветом) и температура при конвекции в мантийном клине (показана в изолиниях, соответствующая температура приведена над кривой). Серое – недеформируемая теплопроводящая кора. Прямоугольником показана увеличенная область, приведенная на вставке справа. (а) Модель при скорости конвергенции плит 10 см/год. Картина приведена на время t = 10 млн лет с начала субдукции. Момент t = 0 – начало погружения метаосадков по субдукционному каналу вдоль поверхности плиты. (б) Модель при скорости конвергенции плит 5 см/год. Картина приведена на время t = 15 млн лет с начала субдукции. (в) Модель при скорости конвергенции плит 1 см/год, картина приведена на время 50 млн лет с начала субдукции.

Модельные *PT*-траектории на стадии субдукции и эксгумации представляют собой типичные кривые в форме "заколки" (hair-pin, [19]) с низкоградиентной ($\partial T/\partial P = 3-5$ °C/кбар) формой прогрессивной и регрессивной ветви (рис. 3). Наклон сегмента кривой, соответствующего погружению, пропорционален скорости субдукции: более пологая кривая соответствует медленному погружению. Форма кривых для стадии эксгумации означает почти изотермическую декомпрессию (кривая для модели субдукции 10 см/год на рис. 3), либо подъем с некоторым нагреванием вещества при меньшей скорости (2.5–5 см/год), либо с почти параллельным положением прогрессивной и регрессивной ветвей при медленной субдукции (1 см/год).



Рис. 3. Модельные *РТ*-тренды прогрессивной и регрессивной стадии при субдукции и подъеме метаосадков в вариантах модели при различной скорости субдукции плиты (скорость субдукции в см/год подписана над кривой). Красные прерывистые линии – *P*–*T* тренды для субдукционных комплексов [3, 10, 19]: Ки – Кулетский домен Кокчетавского массива; Zs – Церматт-Саас (Альпы); Gr – комплекс голубых сланцев о. Груа (Зап. Франция); Gp – массив Гран Парадизо (Зап. Альпы); Th – эклогиты западного Тянь-Шаня (Китай). Сплошные тонкие линии – границы фаций для метабазитов по данным [14].

Проведенное моделирование позволяет заключить следующее. Предложенная модель описывает условия формирования метаморфических комплексов от умеренных до высокобарических степеней (от лавсонит-голубосланцевой до эклогитовой фации) при незначительном плавлении либо в его отсутствие, т.е. в обстановках, не связанных с надсубдукционным вулканизмом. Особенностью рассмотренного механизма является возникновение так называемых надсубдукционных трансмантийных диапиров или "холодных плюмов", описанных в [2]. Породы, таким способом поднявшиеся к основанию коры, достигают нейтральной плавучести относительно вмещающей среды на уровне границы Мохо. После остановки происходит подслаивание и нарастание континентальной коры снизу, так называемый процесс реламинации [9]. В дальнейшем высокобарические породы были выведены на поверхность либо по пологим надвигам (например, эклогиты Тсо Морари, С-В Гималаи [8]), либо путем гравитационного всплывания смеси легкого и тяжелого материала (например, эклогиты о. Д'Антркастро, Новая Гвинея [7]). Этот этап эксгумации в нашей модели не рассматривается, т.к. определяется коллизионной тектоникой региона и требует описания в рамках других реологических моделей.

Результаты моделирования эксгумации метаосадков интересны в отношении роли плавучести в механизме подъема эклогитов (ультра-)высоких давлений. Предложенная модель субдукции двухкомпонентной смеси дает основание предполагать, что при пиковых условиях эклогиты были изофациальны с вмещающими метаосадками. При эксгумации на регрессивной стадии метаморфизма амфиболитовой фации водонасыщенные метапелиты были преобразованы в гнейсы и сланцы, а эклогиты сохранились в виде реликтов во внутренних частях метапелитовых гнейсов. В ранее предложенной модели субдукции смеси фельзитового (положительно плавучего относительно верхней мантии) и базитового (отрицательно плавучего) материала континентальной коры [10] дается оценка объемных отношений и глубины "точки невозврата", однако механизм эксгумации эклогитовых комплексов остается не ясен. В нашей модели предложен реалистичный сценарий погружения и эксгумации композита из легких метапелитов и тяжелого метабазита. Метапелиты, "заякоренные" эклогитовым материалом, сначала погружаются до глубин дегидратации, а затем способны транспортировать вверх более тяжелые эклогиты за счет совместного эффекта положительной плавучести и снижения вязкости. Основным контролирующим фактором является скорость массового потока метаосадков: при более медленной субдукции вещество успевает нагреваться и РТ-тренды смещаются в сторону повышенных температур (рис. 3). Сравнение с природными примерами комплексов высоких давлений, приведенных на рис. 3, позволяет оценить скорость эксгумации для этих комплексов в интервале 1.2-1.7 см/год. По классификации [19] сублукция континентального типа характеризуется быстрой эксгумацией пород сверхвысоких давлений с глубин от 100 до 200 км в условиях холодной геотермы со скоростью более 6 мм/год. Полученные оценки в нашей модели близки к скорости подъема пород для Кулетского домена Кокчетавского массива 1-1.5 см/год [3, 20]. Таким образом, предложенный механизм субдукции и диапирового подъема может рассматриваться как возможный для объяснения сохранности минеральных ассоциаций комплексов высоких давлений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензентов статьи за высказанные ценные замечания.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Burov E., Jolivet L., Le Pourhiet L., Poliakov A. A Thermomechanical Model of Exhumation of High Pressure (HP) and Ultra-high Pressure (UHP) Metamorphic Rocks in Alpine-type Collision Belts // Tectonophysics. 2001. V. 342. P. 113–136. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00158-5 Gerya T., Perchuk L., Burg J. Transient Hot Channels: Perpetrating and Regurgitating Ultrahigh-pressure, High Temperature Crust-mantle Associations in Collision Belts // Lithos. 2008. V. 103. P. 236–256. https://doi.org/1010.1016/j.lithos.2007.09.017

- Добрецов Н.Л. Процессы коллизии в палеозойских складчатых областях Азии и механизмы эксгумации // Петрология. 2000. Т. 8 (5). С. 451–476.
- 4. Andersen T., Jamtveit B., Dewey J.F., Swensson E. Subduction and Eduction of Continental Crust: Major Mechanism During Continent–continent Collision and Orogenic Extensional Collapse, a Model Based on the South Caledonides // Terra Nova. 1991. V. 13. P. 303–310.

https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00148.x

- Chemenda A., Mattauer M., Malavieille J., Bokun A. A Mechanism for Syn-collisional Rock Exhumation and Associated Normal Faulting: Results from Physical Modelling // Earth and Planetary Science Letters. 1995. V. 132. P. 225–232. https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00042-B
- Perchuk A.L., Gerya T.V., Zakharov V.S., Griffin W.L. Building Cratonic Keels in Precambrian Plate Tectonics// Nature. 2020. V. 586, P. 395–401. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2806-7
- Little T., et al. Diapiric Exhumation of Earth's Youngest (UHP) Eclogites in the Gneiss Domes of the D'Entrecasteaux Islands, Papua New Guinea // Tectonophysics. 2011. V. 510. P. 39–68. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.06.006
- 8. *Chatterjee N., Jagoutz O.* Exhumation of the UHP Tso Morari Eclogite as a Diapir Rising through the Mantle Wedge // Contrib Mineral Petrol. V. 169, 3 (2015). https://doi.org/10.1007/s00410-014-1099-y
- 9. *Hacker B., Gerya T.* Paradigms, New and Old, for Ultrahigh-pressure Tectonism // Tectonophysics. 2013. V. 603. P. 79–88. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.05.026
- Chapman T., Clarke G., Daczko N. The Role of Buoyancy in the Fate of Ultra-high-pressure Eclogite // Scientific Reportsю. 2019. V. 9. 19925. https://doi.org/10.1038/s41598-019-56475-y
- Коробейников С., Полянский О., Свердлова В.Г., Бабичев А.В., Ревердатто В.В. Компьютерное моделирование поддвига и субдукции в условиях перехода габбро-эклогит в мантии // ДАН. 2008. Т. 420. № 5. С. 654–658.
- Полянский О., Коробейников С., Свердлова В., Бабичев А., Ревердатто В. Влияние реологии коры на характер субдукции плит по результатам математического моделирования // ДАН. 2010. Т. 430. № 4. С. 518–522.
- Honda S., Gerya T., Zhu G. A Simple Three-dimensional Model of Thermos-chemical Convection in the Mantle Wedge // Earth Planet Sci Letters. 2010. V. 290. P. 311–318. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.027
- Peacock S. Thermal Structure and Metamorphic Evolution of Subducting Slabs. Geophysical monograph Series. AGU Washington. 2003. V. 238. P. 7–22. https://doi.org/10.1029/138GM02

- Dragovic B., Samanta L., Baxter E., Selverstone J. Using Garnet to Constrain the Duration and Rate of Waterreleasing Metamorphic Reactions during Subduction: An Example from Sifnos, Greece // Chemical Geology. 2012. 314–317. P. 9–22. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.016
- 16. Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жириков А.В. Флюидная проницаемость пород земной коры. М.: Научный мир, 2002. 216 с.
- Mei S., Bai W., Hiraga T., Kohlstedt D. Influence of Melt on the Creep Behavior of Olivine-basalt Aggregates Under Hydrous Conditions// Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 201. P. 491–507.
- Семенов А.Н., Полянский О.П. Численное моделирование механизмов минглинга и миксинга магмы

на примере формирования сложных интрузивов // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 11. С. 1665–1683.

https://doi.org/10.15372/GiG20171104

- Guillot S., Hattori K., Agard Ph., Schwartz S., Vidal O. Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review // In: S. Lallemand and F. Funiciello (eds.), Subduction Zone Geodynamics, Springer. Berlin. 2009. P. 175–205. https://doi.org/10.1007/978-3-540-87974-9 10
- Hermann J., Rubatto D., Korsakov A., Shatsky V.S. Multiple Growth during Fast Exhumation of Diamondiferous Deeply Subducted Continental Crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. V. 141. P. 66–82.

THERMOMECHANICAL MODELING OF THE EXHUMATION MECHANISM OF HIGH-PRESSURE ROCKS AT CONTINENTAL SUBDUCTION

Academician of the RAS V. V. Reverdatto^a, O. P. Polyansky^a, A. N. Semenov^{a,#}, and A. V. Babichev^a

^a V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

#E-mail: semenov@igm.nsc.ru

A thermo-mechanical numerical model of the process of subduction and subsequent ascent to the crust of continental metasediments is proposed. The "cold" subduction model describes the formation mechanism of high-pressure metamorphic complexes, which are a mixture of metapelites and metabasites – positively and negatively buoyant (relative to the upper mantle) material of the continental crust. The trigger of the reverse flow is dehydration and a decrease in the viscosity of the subducted substance under conditions that do not reach melting. Estimates of the rate of exhumation, the form of PT-trends at the progressive and regressive stages of metamorphism are given, and a comparison with natural complexes is given. It is shown that the mechanism of the diapir return flow is characterized by the rates of exhumation of high-pressure complexes 2–3 times lower than the rate of subduction. The proposed mechanism of subduction and diapiric uplift can be considered as possible to explain the exhumation of continental sediments in the absence of melting.

Keywords: subduction, numerical modeling, viscosity, phase transition, floating

———— ПАЛЕОНТОЛОГИЯ ———

УДК 568.182: 551.763.3(470.5)

НОВАЯ НАХОДКА ПТЕРОЗАВРА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

© 2022 г. А. О. Аверьянов^{1,*}, Н. Г. Зверьков^{2, 3}, А. В. Никифоров⁴

Представлено академиком РАН А.В. Лопатиным 15.11.2021 г. Поступило 15.11.2021 г. После доработки 29.11.2021 г. Принято к публикации 12.12.2021 г.

Последний (IX) шейный позвонок из верхнемеловых (кампан) прибрежно-морских отложений Южного Урала близ г. Орск (Оренбургская область, Россия) принадлежал крупному птерозавру с размахом крыльев около 5.6 м. По сравнительно большой длине тела позвонка и крупному гипапофизу он наиболее сходен с IX шейным позвонком гигантского птерозавра *Quetzalcoatlus* sp. из маастрихта США и определен как Azhdarchidae indet. Данная находка является первым свидетельством существования гигантских птерозавров аждархид на территории России.

Ключевые слова: птерозавры, поздний мел, Урал, Россия **DOI:** 10.31857/S268673972204003X

В карьере близ д. Ижберда в Гайском районе Оренбургской области вскрываются верхнемеловые прибрежно-морские отложения, датируемые ранним кампаном по остаткам хрящевых рыб [1]. Здесь в результате палеонтологических раскопок клуба юных геологов-экологов им. Г.А. Сопоцько, проводимых начиная с 2012 г., получены новые интересные материалы по морским рептилиям, представленным фрагментами сочлененных скелетов [1]. Данное местонахождение интересно также тем, что здесь встречаются редкие остатки наземных позвоночных. Из этих находок уже опубликованы хвостовой позвонок утконосого динозавра Iguanodontia indet. и фрагмент пястной кости крылового пальца птерозавра Azhdarchidae indet. [2, 3]. В данной работе описывается новая находка птерозавров в Ижбердинском карьере – последний (IX) шейный позвонок – и обсуждается его возможная систематическая принадлежность.

Описываемый экземпляр хранится в Орском школьном минералогическом музее при Дворце пионеров и школьников г. Орска (ОШММ № 531). Для сравнения была использована коллекция птерозавров из Зоологического института РАН,

²Палеонтологический институт им А.А. Борисяка Российской академии наук, Москва, Россия Санкт-Петербург, Россия (ZIN PH) и Техасского мемориального музея, Университет Техаса, Остин, США (ТММ).

Экз. ОШММ № 531 представляет собой сравнительно крупный IX шейный позвонок (рис. 1; длина тела позвонка ~33.5 мм, ширина тела позвонка спереди ~40 мм, сзади – 37.0 мм). Большая часть невральной дуги обломана. Длина тела позвонка составляет примерно 83% его ширины. Передняя сочленовная поверхность тела позвонка (котил) сердцевидной формы, со слабо вогнутым посередине дорсальным краем и большим, выступающим вниз гипапофизом. Вентральная сторона гипапофиза плоская. Преэкзапофизные фасетки небольшие, более чем вдвое меньше гипапофиза. Вентральная поверхность тела позвонка слабо вогнутая между постэкзапофизами. Постэкзапофизы крупные. Ширина одного постэкзапофиза примерно равна трети ширины задней сочленовной поверхности тела позвонка (кондила). Кондил сравнительно невысокий, полулунной формы (вогнутый дорсально и выпуклый вентрально). Спиномозговой канал значительно расширяется кзади. Его заднее отверстие более чем вдвое крупнее переднего.

В шейном отделе Pterodactyloidea насчитывается 9 позвонков, что на 2 позвонка больше, чем у более примитивных птерозавров [4]. Эти два последних шейных позвонка зачастую имеют "промежуточную" морфологию, сочетая признаки позвонков шейных и грудных отделов и, у ряда форм, сохраняя хорошо развитые ребра. Ниже приводится сравнение с меловыми птеродактилоидами, для которых известно строение последнего (девятого) шейного позвонка.

¹Зоологический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Клуб юных геологов-экологов им Г.А. Сопоцько, Орск, Россия

^{*}E-mail: dzharakuduk@mail.ru



Рис. 1. Azhdarchidae indet., ОШММ № 531, IX шейный позвонок, фотографии (а–д) и пояснительные рисунки (а'–д'), вид сзади (а, а'), сбоку (б, б'), спереди (в, в'), сверху (г, г') и снизу (д, д'). Карьер близ д. Ижберда, Оренбургская область, Россия; верхний мел (нижний кампан). Обозначения: сп – кондил; сt – котил; hy – гипапофиз; пс – невральный канал; ре – постэкзапофиз; pre – преэкзапофиз.

Девятый шейный позвонок неопределенных тапехарид из альба Бразилии [5–7] сохраняет еще примитивное строение, выраженное в наличии разделенных парапофиза и диапофиза и двухголовчатого ребра. Парапофиз расположен на вентральном крае тела позвонка. Такого вентрально-го парапофиза, очевидно, не было на экз. ОШММ № 531. У него, скорее всего, имелся общий поперечный отросток, расположенный на уровне спиномозгового канала или выше. Тапе-

хариды из Бразилии также существенно отличаются от экз. ОШММ № 531 дорсально выпуклым кондилом и отсутствием постэкзапофизов. У экз. ОШММ № 531 кондил вентрально выпуклый.

Продвинутое строение IX шейного позвонка, с единым поперечным отростком, характерно для птеродактилоидов семейств Ornithocheiridae, Pteranodontidae и Azhdarchidae. У орнитохейрида *Anhanguera santanae* из альба Бразилии [8] котил сравнительно высокий и узкий, с крупным гипапофизом и небольшими преэкзапофизами, напоминающий по пропорциям котил экз. ОШММ № 531. Однако для шейных позвонков орнитохейрид характерно наличие отверстия пневматизации на латеральной стороне тела позвонка, чего нет у экз. ОШММ № 531. Считается, что орнитохейриды вымерли на границе сеномана и турона [9]. Поэтому отнесение экз. ОШММ № 531, происходящего из более поздних кампанских отложений, к орнитохейридам маловероятно.

Тело IX шейного позвонка птеранодонтида *Pteranodon* sp. из коньяка-кампана США [10, 11] примерно такое же длинное, как у экз. ОШММ № 531. Последний шейный позвонок птеранодона отличается от орского экземпляра отмеченными ниже признаками. Вентральная поверхность тела позвонка сильно вогнута при виде с латеральной стороны. Преэкзапофизы очень крупные, сильно выступают вперед и вниз. Котил и кондил невысокие. Гипапофиз отсутствует. Боковые отверстия пневматизации на задней стороне расположены близко к кондилу, чего очевидно не было у экз. ОШММ № 531.

У птеранодонтида (?) Volgadraco bogolubovi из кампана Саратовской области, Россия [12], тело IX шейного позвонка, короткое, примерно вдвое меньше его ширины. Имеется крупный гипапофиз, но не такой большой как на экз. ОШММ № 531. Кондил более высокий и не такой широ-кий, как на экз. ОШММ № 531. Постэкзапофизы сравнительно небольшие.

У аждархида Azhdarcho lancicollis из турона Узбекистана [13] тело IX шейного позвонка намного более короткое, меньше половины его ширины. Передняя сочленовная поверхность тела позвонка значительно более низкая. Гипапофиз значительно меньше по размерам, а преэкзапофизные фасетки, наоборот, значительно крупнее.

Девятый шейный позвонок аждархида *Phosphatodraco mauritanicus* из маастрихта Марокко [14] экспонирован в породе только сзади и поэтому неизвестно, какова была длина его тела. Кондил значительно разрушен. В сохранившейся части этот позвонок существенно не отличается от экз. ОШММ № 531.

Длина тела IX шейного позвонка *Quetzalcoatlus* sp. из маастрихта Техаса, США (ТММ 42422-7) составляет примерно 66% его ширины. В этом отношении он занимает промежуточное положение между *A. lancicollis* (~50%) и экз. ОШММ № 531 (~83%). Гипапофиз имеется, но не такой крупный, как на экз. ОШММ № 531. Кондил более высокий, с заостренными боковыми концами. Постэкзапофизы очень крупные, намного больше, чем у экз. ОШММ № 531.

Экз. ОШММ № 531 по длине тела позвонка и развитию гипапофиза наиболее сходен с IX шейным позвонком *Quetzalcoatlus* sp., от которого, од-

нако, отличается пропорционально еще более длинным телом позвонка и более развитым гипапофизом. Это позволяет его лостаточно уверенно определить как Azhdarchidae indet., что совпадает с определением другой кости птерозавра, известной из Ижбердинского карьера [3]. Очевидно, в эволюции аждархид происходило постепенное удлинение тела IX шейного позвонка и увеличение гипапофиза. Мощный гипапофиз, к которому крепится длинная мышца шеи (m. longus colli), опускающая шею, характерен для крупных животных. Возможно, длинный IX шейный позвонок с мощным гипапофизом характерен для группы гигантских аждархид, живших в самом конце мелового периода. Экз. ОШММ № 531 принадлежал сравнительно крупному животному. На основе промеров целых скелетов Petranodon [15], размах крыльев экз. ОШММ № 531 можно определить как 5.6 м. Экз. ОШММ № 531 является первым свидетельством существования гигантских птерозавров на территории нашей страны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны Е.М. Полянской-Образцовой (ЗИН РАН) за препаровку экз. ОШММ № 531.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-14-00020). Работа А.О.А. выполнена в рамках государственного задания Зоологического института РАН (проект 1021051302397-6). Работа Н.Г.З. поддержана Палеонтологическим институтом РАН (государственное задание 0113-2019-0004) и Геологическим институтом РАН (государственное задание 0114-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ефимов В.М., Мелёшин И.А., Никифоров А.В. Новый вид плезиозавров рода Polycotylus в позднем мелу Южного Урала // Палеонтологичесий журнал. 2016. № 5. С. 62–72.
- 2. Аверьянов А.О., Зверьков Н.Г., Никифоров А.В. Находка динозавра на Южном Урале // Доклады РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 498. № 2. С. 121–123.
- 3. Аверьянов А.О., Зверьков Н.Г., Никифоров А.В. Первая находка птерозавра в верхнем мелу Южного Урала // Палеонтологичесий журнал. 2021. № 6. С. 91–97.
- Bennett S.C. A new specimen of the pterosaur Scaphognathus crassirostris, with comments on constraint of cervical vertebrae number in pterosaurs // Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen. 2014. V. 271. № 3. P. 327–348.
- Vila Nova B.C., Sayão J.M., Langer M.C., et al. Comments on the cervical vertebrae of the Tapejaridae (Pterosauria, Pterodactyloidea) with description of new specimens // Historical Biology. 2015. V. 27. № 6. P. 771–781.

- Aires A.S.S., Kellner A.W.A., Müller R.T., et al. New postcranial elements of the Thalassodrominae (Pterodactyloidea, Tapejaridae) from the Romualdo Formation (Aptian–Albian), Santana Group, Araripe Basin, Brazil // Palaeontology. 2014. V. 57. № 2. P. 343–355.
- 7. Buchmann R., Rodrigues T., Polegario S., et al. New information on the postcranial skeleton of the Thalassodrominae (Pterosauria, Pterodactyloidea, Tapejaridae) // Historical Biology. 2018. V. 30. № 8. P. 1139–1149.
- Wellnhofer P. Weitere Pterosaurierfunde aus der Santana-Formation (Apt) der Chapada do Araripe, Brasilien // Palaeontographica, Abteilung A: Paläozoologie, Stratigraphie. 1991. V. 215. № 1–3. P. 43–101.
- Averianov A.O. Review of taxonomy, geographic distribution, and paleoenvironments of Azhdarchidae (Pterosauria) // ZooKeys. 2014. V. 432. P. 1–107.
- Eaton G.F. Osteology of *Pteranodon //* Memoirs of the Connecticut Academy of Arts and Science. 1910. V. 2. P. 1–38.
- 11. *Bennett S.C.* The osteology and functional morphology of the Late Cretaceous pterosaur *Pteranodon*. Part I.

General description and osteology // Palaeontographica, Abteilung A: Paläozoologie, Stratigraphie. 2001. V. 260. № 1–6. P. 1–112.

- 12. Аверьянов А.О., Архангельский М.С., Первушов Е.М. Новый аждархид (Pterosauria, Azhdarchidae) из позднего мела Поволжья // Палеонтологический журнал. 2008. № 6. С. 61–68.
- 13. Averianov A.O. The osteology of Azhdarcho lancicollis Nessov, 1984 (Pterosauria, Azhdarchidae) from the Late Cretaceous of Uzbekistan // Proceedings of the Zoological Institute RAS. 2010. V. 314. № 3. P. 264– 317.
- 14. Pereda Suberbiola X., Bardet N., Jouve S., et al. A New Azhdarchid pterosaur from the Late Cretaceous phosphates of Morocco // Geological Society Special Publication. № 217. P. 79–90.
- Bennett S.C. The osteology and functional morphology of the Late Cretaceous Pterosaur Pteranodon. Part II. Size and functional morphology // Palaeontographica, Abteilung A: Paläozoologie, Stratigraphie. 2001. V. 260. № 1–6. P. 113–153.

A NEW FINDING OF A PTEROSAUR ON SOUTH URALS

A. O. Averianov^{*a*,#}, N. G. Zverkov^{*b*,*c*}, and A. V. Nikiforov^{*d*}

^aZoological Institute, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation ^bBorissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ^cGeological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ^dSopots'ko Club of young geologists-ecologists, Orsk, Russian Federation

[#]E-mail: dzharakuduk@mail.ru

Presented by Academician of the RAS A.V. Lopatin November 15, 2021

The last (IX) cervical vertebra from the Upper Cretaceous (Campanian) coastal marine deposits of Izhberda Quarry near Orsk city (Orenburg Oblast) belonged to a large pterosaur with estimated wing-span of 5.6 m. By a relatively long centrum and a large hypapophysis this vertebra is most similar to the IX cervical vertebra of a giant pterosaur *Quetzalcoatlus* sp. from the Maastrichtian of USA and identified as Azhdarchidae indet. This finding is a first evidence of giant azhdarchid pterosaurs from the territory of Russia.

Keywords: pterosaurs, Upper Cretaceous, the Urals, Russia

УДК 550.834, 550.344.56, 551.21

ФЛЮИДОПРОВОДЯЩИЕ СТРУКТУРЫ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА ДЖАУ-ТЕПЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2022 г. З. И. Дударов^{1,*}, член-корреспондент РАН А. Л. Собисевич^{2,**}, Д. Е. Белобородов^{2,***}

Поступило 18.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г. Принято к публикации 08.12.2021 г.

Представлены результаты геолого-геофизических исследований грязевого вулкана Джау-Тепе, одного из наиболее активных центров сосредоточенной флюидной активности в пределах Керченско-Таманской грязевулканической провинции. По результатам собранных данных площадных геофизических исследований с помощью технологии низкочастотного микросейсмического зондирования и их обработки авторским программным комплексом Microseism Data Processor получено объемное представление о пространственном положении, характерных размерах и форме резервуаров накопления грязебрекчий, а также путях миграции глубинных флюидов. Выявлена приповерхностная камера накопления грязекаменного вещества на глубинах до 1 км и соотносимая к отложениям глин майкопской серии; выявлена форма канала поступления вещества. Полученная информация не противоречит обобщенной модели генерации и транспортировки флюидонасыщенного вещества в питающих системах грязевых вулканов. Новые данные дополняют полученные ранее результаты сейсморазведочных работ МОГТ на Северо-Вулкановской площади в ее сводовой части, осложненной субвертикальным питающим каналом грязевого вулкана.

Ключевые слова: грязевой вулкан Джау-Тепе, площадные геофизические исследования, глубинное строение, флюидопроводящие структуры

DOI: 10.31857/S2686739722040041

введение

Керченско-Таманская грязевулканическая провинция является крупнейшей на территории современной России – более сотни грязевых вулканов, десятки из которых демонстрируют признаки разномасштабной активности. Несмотря на хорошую геологическую изученность территории, глубинные механизмы грязевулканической деятельности, неразрывно связанные с процессами холодной дегазации Земли, все еще остаются предметом фундаментальных научных исследований [19, 20]. Многообразие форм и масштабов проявления грязевого вулканизма [9], его генетическая связь с нефтегазоносностью, вопросами региональной геоэкологии и безопасности крупнейших инженерных сооружений в значительной

¹Единая геофизическая служба Российской академии наук, Обнинск, Калужской области, Россия

степени определяют актуальность и практическую значимость исследований этого, безобидного на первый взгляд, природного феномена [12, 15, 18].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Грязевой вулкан Джау-Тепе расположен в центральной части Керченского полуострова, близ села Вулкановка (рис. 1).

Вулканическая постройка представляет собой несколько асимметричный конус с уплощенной вершиной высотой около 60 м над современным рельефом. Морфогенетически она может быть отнесена ко второму типу [17]: конусовидная, состоящая из перекрывающихся покровов грязебрекчий общей площадью около 1.5 км² и сформированная за счет периодического поступления на поверхность полужидких глинистых масс. Склоны вулкана прорезаны глубокими оврагами, а с северо-восточной стороны имеется паразитический грифон. В тектоническом отношении грязевой вулкан расположен в центральной частиюго-западной равнины — восточном перикли-

наук, Оонинск, Калужской ооласти, Россия

²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: zalim-dudar@vandex.ru

^{**}E-mail: alex@ifz.ru

^{***}E-mail: beloborodov@ifz.ru



Рис. 1. Карта-схема Керченского полуострова: *1* – грязевой вулкан Джау-Тепе; *2* – действующие или активные на территории полуострова грязевые вулканы; *3* – неактивные грязевые вулканы.



Рис. 2. Геологический разрез грязевулканической постройки Джау-Тепе вдоль близширотного профиля [14]: 1 -сопочная брекчия; 2 -глины сланцеватые; 3 -сарматские известняки. $N_1^{3}s_{1+2} -$ сарматский ярус; N_1^{2} krg – караганский горизонт; N_1^{1} mk₃, Pg₃mk₂, Pg₃mk₁ – майкопская серия.

нальном замыкании Туакского антиклинория [14], на своде широтно ориентированной Вулкановской антиклинали [19], грязевулканическая постройка насажена на западную центриклиналь вдавленной синклинали, в которой на поверхность выведены отложения от чокрака до сармата [2].

Достаточно богата и разнообразна эруптивная история Джау-Тепе, с 1864 по 1942 г. были отме-

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022



Рис. 3. Объемное представление результатов площадных геофизических исследований методом низкочастотного микросейсмического зондирования на грязевом вулкане Джау-Тепе. Увеличение интенсивности реакции среды (теплые тона) соответствует пониженным значениям скоростей поверхностных (Sv) волн и соответствует основным флюидонасыщенным структурам. Уменьшение реакции (холодные тона) свидетельствует о наличии непроницаемых консолидированных пород, для наглядности на рисунке показаны частично прозрачными.

чены семь эпизодов активизации, некоторые из них — интенсивные пароксизмы с выбросами брекчии на высоту до 50 м и возгоранием газа. При этом известны случаи однократных, относительно спокойных грязевулканических излияний в 1982 и 2004 г. Общий объем изверженных продуктов грязевого вулкана Джау-Тепе оценивается в 55 млн. куб. м (110 млн т) [19].

В советское время в окрестностях Джау-Тепе были выполнены многократные геолого-геофизические и сейсморазведочные работы с целью определения перспективности Вулкановской нефтегазоносной площади [13]. Так, разведочным бурением было выявлено геологическое строение антиклинальной структуры, в ядре которой обнажаются нижнемайкопские глины, а крылья сложены нерасчлененной толщей глин средне- и верхнемайкопского возраста (рис. 2). Видно, что строение антиклинали симметричное, а углы падения крыльев невелики. Одной из скважин, пробуренной на борту вдавленной синклинали, вскрыты известковистые глины среднего сармата с прослоями грязевулканических брекчий, подстилаемых батисифоновым горизонтом верхнего майкопа (нижнего миоцена). В стратиграфическом разрезе, главным образом, представлены отложения майкопской серии, до глубины 1 км — глинами жирными слоистыми в нижнем миоцене и глинами песчанистыми в олигоцене мощностью 1 км [13].

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вслед за развитием пассивных способов сейсморазведки [Горбатиков, 2006], в начале двухтысячных годов были получены новые данные о



Рис. 4. Принципиальная схема генерации грязевых вулканов положительных форм Керченско-Таманской области [1]. *I* – пластичные глинистые толщи; *2* – относительно хрупкие осадочные породы; *3* – флюидопроницаемые зоны концентрации деформаций; *4* – потенциальный грязевулканический резервуар; *5* – формирующиеся структуры глиняного диапиризма; *6* – вулканическая постройка.

корневых питающих системах отдельных грязевых вулканов Таманского полуострова, что позволило связать особенности их глубинного строения с характером грязевулканической деятельности и построить ряд непротиворечивых геологоструктурных моделей [3, 11, 16].

Рассмотрим результаты площадных геофизических исследований, выполненных с участием авторов в 2015—2019 гг. методом низкочастотного микросейсмического зондирования [4], представляющим собой пассивный поверхностноволновой способ сейсморазведки и наиболее хорошо зарекомендовавшим себя в деле изучения субвертикальных флюидонасыщенных неоднородностей земной коры [5, 8, 10, 14, 16].

В ходе площадных геофизических исследований вулканическая постройка и прилегающие территории были охвачены сеткой из 56 пунктов регистрации микросейсм с шагом 250 м, при этом опорная точка располагалась на удалении 8 км [14]. Проведена обработка массива экспериментальных данных, с использованием авторского программного комплекса Microseism Data Processor (MDP) [7]. Обработка и построение вертикальных геофизических разрезов для каждого пункта наблюдений, в соответствии с технологией низкочастотного микросейсмического зондировании сводилась к тому, что для каждой частоты зарегистрированного спектра вертикальной компоненты микросейсмического шума рассчитывались значения его интенсивности относительно опорной точки с последующей привязкой по глубине. При этом частота f связана с глубиной залегания неоднородности *h* и скоростью фундаментальной моды волны Рэлея $V_R(f)$ соотношением $h = k V_R(f)/f$, где k – коэффициент глубинной привязки [6]. Разрешающие способности метода по оценке [6] составляют по горизонтали (0.25-0.3)λ, а по вертикали (0.3–0.5)λ.

Таким образом, были построены вертикальные геофизические разрезы контрастности сейсмических скоростей для каждой измерительной точки по отношению к опорному пункту вдоль отдельных профилей, а также объемная модель флюидопроводящих структур – системы питания грязевого вулкана (рис. 3).

Полученные результаты позволяют оконтурить флюидопроницаемые структуры, уверено транслируемые на глубины 1500–2500 м и обеспечивающие доставку грязевулканического материала к дневной поверхности. Непосредственно под вулканической постройкой на глубинах до 1 км вероятнее всего залегает приповерхностный грязевулканический резервуар [14]. Новые данные позволяют ограничить его нижнюю границу на глубине ~750 м. Далее вглубь определяется флюидопроницаемая зона концентраций деформаций, являющаяся одним из условий формирования грязевого вулкана, наряду с наличием пластичных глинистых толщ [1] (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической провинции приурочены к антиклинальным структурам, осложненным разрывными нарушениями. Последние, в период активизации, являются агентами доставки вещества на дневную поверхность. Различия состава и реологических свойств в отдельных слоях осадочных толщ определяют условия формирования сложной многоуровневой системы грязевулканических резервуаров и проводящих каналов, и всей грязевулканической корневой системы вулкана. Таким образом, необходимыми и достаточными условиями для формирования грязевых вулканов, помимо наличия нелитифицированных глинистых толш, являются: высокое пластовое давление, которое достигается при погружении глин на определенную глубину, зоны концентрации деформации, выраженной системой активных разломов, а также присутствие сосредоточенных потоков глубинных флюидов (водорода, метана и других газов). Характер деятельности каждого конкретного грязевого вулкана во многом определяется особенностями строения питающей его системы перетока глубинных флюидов.

На вулкане Джау-Тепе впервые проведены площадные геофизические исследования методом микросейсмического зондирования, которые позволили с высокой точностью оконтурить в геологической среде субвертикальные флюидопроводящие неоднородности, ассоциированные с грязевулканическим резервуаром и проводящим каналом.

По полученной модели можно сделать вывод, что флюидопроницаемая зона концентраций деформаций уверенно транслируются до глубин 2.5 км и более, что позволяет говорить о глубинном грязевулканическом резервуаре, и не противоречит представлениям о закономерностях формирования крупных грязевых вулканов с положительной формой рельефа.

В целом глубинное строение Северо-Вулкановской площади было достаточно хорошо изучено сейсморазведкой МОГТ [13], кроме сводовой ее части, что естественно объясняется наличием субвертикального грязевулканического канала, недоступного для классической сейсморазведки. Таким образом, новые знания, полученные в ходе обработки данных площадного геофизического эксперимента, дополняют и расширяют наши представления о глубинном строении исследуемой территории. Впервые получено объемное представление о пространственной конфигурации субвертикальных флюидопроницаемых структур, обеспечивающих систему питания грязевого вулкана Джау-Тепе.

Несмотря на нетипичный состав газовой фазы, глубинное строение Джау-Тепе не обнаруживает радикальных отличий от родственных, как по геологическому строению, так и по тектонической позиции грязевых вулканов Тамани. В этой связи заслуживает внимания обобщенная модель генерации и транспортировки флюидонасыщенного вещества в питающих системах грязевых вулканов [1].

Полученные результаты расширяют наши представления об условиях формирования глубинных флюидопроводящих структур в западной части Керченско-Таманской грязевулканической провинции и призваны содействовать решению комплексной проблемы оценки эндогенных опасностей в южных регионах России.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственных заданий ИФЗ РАН и ФИЦ ЕГС РАН (№ 075-01471-22) и с использованием данных, полученных на уникальной научной установке «Сейсмоинфразвуковой комплекс мониторинга арктической криолитозоны и комплекс непрерывного сейсмического мониторинга Российской Федерации, сопредельных территорий и мира» (https://ckp-rf.ru/usu/507436/, http://www.gsras.ru/unu/).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белобородов Д.Е., Тверитинова Т.Ю. Структурное положение грязевых вулканов межпериклинальной Керченско-Таманской зоны. // Материалы LII Тектонического совещания "Фундаментальные проблемы тектоники и геодинамики" И.: "ГЕОС" Москва. 2020. Т. 1. С. 65–69.
- Белобородов Д.Е., Тверитинова Т.Ю. Трещинные структуры грязевых вулканов и вмещающих толщ Керченско-Таманской грязевулканической области // Материалы шестой молодежной тектонофизической школы-семинара. М.: ИФЗ РАН, 2019. С. 77–83.
- 3. Глинский Б.М., Собисевич А.Л., Фатьянов А.Г., Хайретдинов М.С. Математическое моделирование и экспериментальные исследования грязевого вулкана Шуго // Вулканология и сейсмология. 2008. Т. 2. № 5. С. 69–77.
- Горбатиков А.В. Способ сейсморазведки. Патент РФ № 2271554 // Бюл. изобр. 2006. № 7.
- 5. Горбатиков А.В., Степанова М.Ю., Кораблев Г.Е. Закономерности формирования микросейсмического поля под влиянием локальных геологических неоднородностей и зондирование среды с помощью микросейсм // Физика Земли. 2008. № 7. С. 66–84.
- 6. Горбатиков А.В., Цуканов А.А. Моделирование волн Рэлея вблизи рассеивающих скоростных неоднородностей. Исследование возможностей метода микросейсмического зондирования // Физика Земли. 2011. № 4. С. 96–112.
- 7. Дударов З.И., Кандохов З.М., Шевченко А.В. Программа обработки микросейсмических данных (Microseism Data Processor). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013619864 от 17 октября 2013 г.
- Жостков Р.А., Преснов Д.А., Собисевич А.Л. Развитие метода микросейсмического зондирования // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2015. № 2. Вып. 26. С. 11–19.
- Каевицер В.И., Словцов И.Б., Кривцов А.П., Разманов В.М., Смольянинов И.В., Элбакидзе А.В. Подводные грязевые вулканы Таманского полуострова (по данным гидролокационных исследований) // Вулканология и сейсмология. 2016. № 4. С. 27–33.
- 10. Лиходеев Д.В., Дударов З.И., Жостков Р.А., Преснов Д.А., Долов С.М., Данилов К.Б. Исследование глубинного строения вулкана Эльбрус методом

микросейсмического зондирования // Вулканология и сейсмология. 2017. № 6. С. 28–32.

- Овсюченко А.Н., Собисевич А.Л., Сысолин А.И. О взаимосвязи современных тектонических процессов и грязевого вулканизма на примере горы Карабетова (Таманский п-ов) // Физика Земли. 2017. № 4. С. 118–129.
- Пасынков А.А., Вахрушев Б.А. Грязевой вулканизм Керченского полуострова как негативный фактор строительства трассы "Керчь – Севастополь" // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. География. Геология. Том 2 (68). № 1. 2016. С. 110–122.
- 13. Приемышев Н.Н., Седельников А.Ф., Ивановский А.И. и др. Отчет о сейсморазведочных работах МОГТ на Северо-Селезневской, Куйбышевской, Блоковой, Глазовской, Маякской, Юркинской, Борзовской, Булганакской, Вулкановской, Дубровской, Марьевской, Высоковской, Кореньковской, Краснопольской, Надвиговой и Поворотной площадях Индоло-Кубанского прогиба. Симферополь: Крымгеология, 1986. 170 л.
- Преснов Д.А., Жостков Р.А., Лиходеев Д.В., Белобородов Д.Е., Дударов З.И., Долов С.М. Новые данные о глубинном строении грязевого вулкана Джау-

Тепе // Вулканология и сейсмология. 2020. № 3. С. 34–45.

- Рогожин Е.А., Овсюченко А.Н., Лутиков А.И., Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Горбатиков А.В. Эндогенные опасности Большого Кавказа. М.: ИФЗ РАН, 2014. 256 с.
- Собисевич А.Л., Горбатиков А.В., Овсюченко А.Н. Глубинное строение грязевого вулкана горы Карабетова. // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 542–546.
- 17. *Холодов В.Н.* Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27.
- Шнюков Е.Ф., Маслаков Н.А. Потенциальная опасность грязевого вулканизма для судоходства // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. № 2. С. 81–91.
- Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А., Кутний В.А., Гусаков И.Н., Трофимов В.В. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005. 176 с.
- Якубов А.А., Ализаде А.А., Зейналов М.М. и др. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. Атлас. Баку: Изд-во АН Азербайджанской ССР. 1971. 258 с.

FLUID-CONDUCTING STRUCTURES OF THE DZHAU-TEPE MUD VOLCANO BASED ON THE RESULTS OF GEOLOGICAL AND GEOPHYSICAL STUDIES

Z. I. Dudarov^{*a*,#}, Corresponding Member of the RAS A. L. Sobisevich^{*b*,##}, and D. E. Beloborodov^{*b*,###}

^aGeophysical Survey, Russian Academy of Sciences, Obninsk, Kaluga Region, Russian Federation ^bInstitute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

#E-mail: zalim-dudar@yandex.ru

##E-mail: alex@ifz.ru

###E-mail: beloborodov@ifz.ru

The results of geological and geophysical studies of the Dzhau-Tepe mud volcano, one of the most active centers of concentrated fluid activity within the Kerch-Taman mud volcano province, are presented. Based on the results of the collected data of areal geophysical studies using low-frequency microseismic sounding technology and their processing by the author's Microseism Data Processor software package, a three-dimensional representation of the spatial position, characteristic size and shape of mud-breccia accumulation reservoirs, as well as the migration routes of deep fluids was obtained. The near-surface chamber of accumulation of mud-stone substance at depths up to 1 km and correlated to the deposits of clays of the Maikop series was revealed; the form of the channel of the substance intake was revealed. The information obtained does not contradict the generalized model of generation and transportation of fluidized matter in the feeding systems of mud volcanoes. The new data complement the previously obtained results of seismic surveys of the common depth point method on the Severo-Vulkanovskaya Area in its arched part, complicated by the subvertical feeding channel of the mud volcano

Keywords: mud volcano Dzhau-Tepe, areal geophysical studies, deep structure, fluid-conducting structures

УДК 550.36

ПРИЛИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НАБЛЮДЕНИЙ В ГЛУБОКОЙ ШТОЛЬНЕ СЕВЕРОКАВКАЗСКОЙ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ

© 2022 г. Д. В. Лиходеев^{1,*}, член-корреспондент РАН А. Л. Собисевич¹, В. В. Гравиров¹

Поступило 02.08.2021 г.

После доработки 15.11.2021 г. Принято к публикации 09.12.2021 г.

Представлены первые результаты наблюдений естественных вариаций температуры с точностью до тысячной доли градуса в глубокой штольне Северокавказской геофизической обсерватории. Показано, что вызываемые приливом изменения напряженно-деформированного состояния геофизической среды приводят не только к выделению тепла вследствие сдвиговых смещений (эффект приливного трения), но и, вероятно, "модулируют" процессы выхода флюида из массива горной породы ("эффект губки"). Таким образом, наблюдаемые в микровариациях температуры суточные и полусуточные гармоники, могут быть обусловлены в том числе и конвективной составляющей тепломассопереноса, определяемой в значительной степени изменениями режима миграции флюидов вследствие периодического силового воздействия лунно-солнечных приливов на геофизическую среду.

Ключевые слова: тепловые поля, глубинные флюиды, прецизионные температурные измерения, приливные эффекты, Эльбрусский вулканический центр, Северокавказская геофизическая обсерватория

DOI: 10.31857/S2686739722040090

Фундаментальные исследования глубинных слоисто-неоднородных структур литосферы, ответственных за формирование и развитие флюидно-магматических систем Северного Кавказа на современном этапе неразрывно связаны с необходимостью получения новой, наиболее достоверной информации обо всей совокупности геолого-геофизических процессов, проявляющихся в закономерных изменениях различных геофизических полей.

Применительно к задачам геофизики и тектоники флюиды следует рассматривать как жидкую или газово-жидкую субстанцию, отличающуюся от минерального вещества литосферы пониженными значениями плотности, вязкости и высокой миграционной способностью. Флюидная фаза и ее характеристики в различных частях земной коры изменяются в широких пределах. В неглубоких горизонтах — это вода с более или менее значительным содержанием растворенных солей и газов [2]; для района Эльбрусского вулканического центра [1, 4] наиболее характерны источники углекислых минеральных вод. Известные сложности, связанные с недостатком данных о физико-механических свойствах основных элементов магматической питающей системы, накладывают ограничения на возможности моделирования геодинамических процессов, преодолеть которые позволяют данные прецизионных кварцевых наклономеров [3]. Последние в силу конструктивных особенностей подвержены действию слабых тепловых помех, что и определило необходимость создания системы строгого контроля температуры в подземной лаборатории.

В качестве исходных данных использованы результаты натурных наблюдений, выполненных на базе Северокавказской геофизической обсерватории ИФЗ РАН, на заглублении 3.9 км от входа в штольню, в боковой горной вырубке не подверженной воздействию системы принудительной вентиляции и представляющей таким образом практически идеальную площадку для исследования тонкой структуры вариаций теплового поля Земли [1, 5]. Для оборудования прецизионной системы измерений температуры в противоположных стенах помещения подземной лаборатории пробурены две пары отверстий диаметром 10 см и глубиной от 4.5 до 5.8 м, располагающиеся друг над другом под углом 30° (верхние отверстия) и 5° (нижние отверстия) к горизонту (рис. 1). Такое

¹Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: dmitry@ifz.ru


Рис. 1. Вертикальное сечение помещения подземной лаборатории в плоскости проходки боковых отверстий, предназначенных для установки основных элементов температурной информационно-измерительной системы. Условные обозначения: Z1–Z8, E1–E4 – модули прецизионных электронных термометров, подключенные к многоканальным регистраторам на основе аналого-цифровых преобразователей ZETLAB и L-CARD соответственно, серые прямоугольники – пассивные заглушки из теплоизолирующего материала для минимизации атмосферной конвекции.

конструктивное решение позволило разнести первичные преобразователи на 4 м по вертикали и исключить скопление влаги в зоне их непосредственного контакта с породным массивом. Во всех боковых отверстиях предусмотрена многоступенчатая термоизоляция для уменьшения влияния температурного режима рабочего помещения лаборатории.

Аппаратурный комплекс системы прешизионного температурного мониторинга с относительным разрешением не хуже 0.001°С построен на основе специализированных информационноизмерительных модулей, разработанных в ИФЗ РАН [6]. Сигналы с первичных преобразователей через блок аналогового усиления и фильтрации поступают на 24-разрядные АЦП, сопряженные с цифровыми регистраторами, которые однореализуют функции удаленного временно управления и доступа к экспериментальным данным посредством сети Интернет в режиме, близком к реальному времени. Перед окончательной установкой измерительных модулей в глубь отверстий в помещении лаборатории была выполнена их сравнительная калибровка с поверенными ртутными термометрами [6].

Периодические замеры глубинных температур проводятся автоматически раз в пять минут в двух боковых отверстиях. При этом в промежутках между измерениями питание температурных датчиков отключается, что позволяет практически исключить саморазогрев датчиков и беспрепятственно регистрировать тонкие температурные вариации. Датчики аналогичной конструкции, но уже с непрерывным режимом работы установлены непосредственно в помещении лаборатории, на поверхности одного из геофизических постаментов и в отверстии, пробуренном с правой стороны штольни (рис. 1).

Данная система на качественно новом уровне обеспечивает метрологическую стабильность подземной геофизической обсерватории, значительная часть оборудования которой (прежде всего — кварцевые измерительные системы) чувствительна к незначительным изменениям температуры окружающей среды или атмосферного давления.

Рассмотрим шестидневную запись, полученную двумя температурными датчиками Z1 и Z4 (рис. 2). Видно, что амплитуды температурных колебаний не превышают 0.005°С, при этом периодические изменения показаний в нижнем отверстии (Z1) по амплитуде значительно уступают таковым в верхнем отверстии (Z4). Таким образом, первые результаты высокоточных измерений температуры на базе Северокавказской геофизической обсерватории продемонстрировали достижение информационно-измерительной системой требуемых показателей по чувствительности и стабильности функционирования в условиях глубокой штольни.

Также в температурных данных наблюдаются достаточно выраженные суточные и полусуточные периодичности, амплитуда которых непостоянна. Переходя к анализу экспериментальных данных в спектральной области, отметим, что спектр микровариаций температуры на датчике Z4 содержит заметные суточную и, более слабые, полусуточную и восьмичасовую гармоники, что в целом соответствует периодам основных приливных волн (рис. 3). ЛИХОДЕЕВ и др.



Рис. 2. Сравнение микровариаций температуры в верхнем (Z4) и нижнем (Z1) отверстиях, убран тренд, данные сглажены скользящим средним по 30 соседним измерениям.



Рис. 3. Спектр температурных вариаций, зарегистрированных датчиком Z4.

На рис. 4 показаны результаты качественного сравнения наблюдаемых в глубокой штольне температурных периодичностей с теоретической оценкой локальных значений вертикальной компоненты гравитационного потенциала, демонстрирующие в целом устойчивую корреляцию.



Рис. 4. Качественное сравнение нормированных значений вариаций температуры в глубокой штольне (точки измерений Z1 (1) и Z4 (2)) с нормированной теоретической оценкой локальных значений вертикальной компоненты гравитационного потенциала (3).

Первые результаты наблюдений микровариаций температуры в глубокой штольне демонстрируют выраженные 12-ти и 24-часовые периодичности, что позволяет предположить их непосредственную связь с лунно-солнечными приливами. Действительно, гравитационное взаимодействие вследствие орбитального движения системы Земля-Луна вокруг Солнца представляет собой заметный вклад в ежегодный энергетический баланс Земли: тепловыделение в недрах за счет приливного трения оценивается величиной порядка ~10²⁰ Дж/год. Не менее значимым следствием приливного воздействия является миграция флюидов в связи с периодическим уплотнением и разуплотнением трещиноватых структур земной коры.

Известно, что интенсивность релаксационных процессов в земной коре характеризуется околосуточной периодичностью, а в спектрах вариаций уровня подземных вод и объемной активности подпочвенного радона хорошо выделяются приливные волны [7]. Воздействие лунно-солнечных приливов приводит к закономерным изменениям режима подземных вод, в том числе проявляющегося в соответствующих колебаниях температур в обводненной скважине [8]. Экспериментально были обнаружены суточные и полусуточные периодичности в изменениях электропроводности в интервале глубин 3—7 км, при этом спектр колебаний кажущегося сопротивления хорошо совпадал со спектром вертикальной компоненты приливообразующих сил, что позволило авторам связать наблюдаемый эффект с земноприливными изменениями флюидного режима [9]. Отмечено влияние лунно-солнечных приливов на объемы выбросов метана из флюидонасыщенных слоистых структур морского дна [10].

Причиной возникновения суточных микровариаций температуры в штольне может быть и атмосферный прилив, обусловленный не только гравитационным воздействием Луны и Солнца, но и прогревом атмосферы на обращенной к Солнцу стороне Земли [7]. В этой связи представляют интерес результаты исследований влияния атмосферных приливов на температуру окружающей среды в пещерах естественного происхождения. Так, в работе [11] изучались сезонные колебания температуры, контролирующие процессы вентиляции пещер с учетом вариаций плотности и влажности воздуха, и было показано, что атмосферный прилив проявляется в измерениях концентрации радона в приземном слое. При этом на расстояниях более 240 м от входа в пещеру выраженной температурной изменчивости обнаружено не было. Другой группе ученых удалось выделить 12-ти часовые колебания температуры воздуха с амплитудами порядка нескольких тысячных градуса, которые могли возникнуть под влиянием полусуточных приливных компонент Солнца (S2) или Луны (M2). Дальнейшее исследование вариаций атмосферного давления в глубине пещеры не выявило в них суточной периодичности, что, по мнению авторов, позволяет рассматривать пещеры в качестве естественных обсерваторий для изучения атмосферных приливов [12].

С учетом особенностей рельефа Баксанского ущелья и высоты горы Андырчи, мощность гранитоидного массива непосредственно над помещениями подземной лаборатории составляет около полутора километров, что позволяет вплоть до вековых вариаций полностью исключить кондуктивный механизм переноса тепла с дневной поверхности, характерный для естественных пещер неглубокого заложения [13].

Температура в каждой конкретной точке геологической среды зависит как от теплового потока продуцируемого различными источниками тепла, так и от теплопроводности пород, которая в свою очередь зависит от флюидонасыщенности и может варьироваться. Важную роль играет и перенос тепла конвекцией флюидов, которая вносит существенный вклад в тепломассоперенос в вулканически активных районах [14].

Таким образом, наблюдаемые вариации температуры могут быть связаны в том числе и с конвективной составляющей тепломассопереноса в результате периодического силового воздействия лунно-солнечных приливов на геофизическую среду.

В пользу данного предположения свидетельствует более активный выход флюидов в верхнем измерительном отверстии (см. рис. 2), что отчасти подтверждается следами коррозии на креплениях датчиков Z2 и Z4, обнаруженными в ходе калибровки в августе 2019 г. При этом коррозия практически полностью отсутствовала на аналогичных креплениях датчиков Z1 и Z3 в нижнем измерительном отверстии. Кроме того, применение технологии лидарного зондирования воздуха в помещении лаборатории позволило установить взаимосвязь между концентрациями аэрозолей и изменениями температуры окружающей среды [5]. Дальнейшие исследования предполагают, в том числе, установку в обсерватории кварцевого микробарографа для совместной интерпретации геофизических данных и установления истинной природы наблюдаемых периодичностей в микровариациях подземных температур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Мясникову за плодотворное обсуждение первых результатов гео-

физического эксперимента и содействие в оценке локальных вариаций гравитационного потенциала.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Собисевич А.Л. Избранные задачи математической геофизики, вулканологии и геоэкологии. Т. 2. Северокавказская геофизическая обсерватория. Создание, анализ результатов наблюдений. М.: ИФЗ РАН. 2013. 512 с.
- 2. Киссин И.Г. Флюиды в земной коре: геофизические и тектонические аспекты. М.: Наука, 2015. 327 с.
- Молоденский С.М., Молоденская М.С., Собисевич А.Л. О влиянии регионального рельефа на приливные деформации (на примере Эльбрусского вулканического центра) / Сейсмические процессы и катастрофы. М.: ИФЗ РАН. 2008. С. 255–261.
- 4. Лиходеев Д.В., Дударов З.И., Жостков Р.А., Преснов Д.А., Долов С.М., Данилов К.Б. Исследование глубинного строения вулкана Эльбрус методом микросейсмического зондирования // Вулканология и сейсмология. 2017. № 6. С. 28–32.
- Pershin S.M., Sobisevich A.L., Grishin M.Y., Gravirov V.V., Zavozin V.A., Kuzminov V.V., Lednev V.N., Likhodeev D.V., Makarov V.S., Myasnikov A.V., Fedorov A.N. Volcanic Activity Monitoring by Unique Lidar Based on a Diode Laser // Laser Phys. Lett. 2020. 17 (11): 115607– 115613.

https://doi.org/10.1088/1612-202x/abbedc

- 6. Лиходеев Д.В., Гравиров В.В., Кислов К.В. Прецизионные дифференциальные термометры для исследования тепловых процессов на базе Северокавказской геофизической обсерватории // Наука и технологические разработки. 2018. Т. 97. № 1. С. 15–24.
 - https://doi.org/10.21455/std2018.1-2
- 7. Адушкин В.В., Рябова С.А., Спивак А.А. Эффекты лунно-солнечного прилива в земной коре и атмосфере Земли // Физика Земли. 2017. № 4. С. 76–92. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29404875
- Демежко Д.Ю., Юрков А.К., Уткин В.И., Климиин А.В. О природе температурных вариаций в скважине kun-1 (о. Кунашир) // Геология и геофизика. 2012. T. 53. № 3. С. 406–414.
- https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17561478
- 9. Жамалетдинов А.А., Митрофанов Ф.П., Токарев А.Д., Шевцов А.Н. Влияние лунно-солнечных приливных деформаций на электропроводность и флюидный режим земной коры // ДАН. 2000. Т. 371. № 2. С. 235–239.
- Rocheleau J. The Influence of Tidal Forces Extends to the Arctic's Deep Sea // Eos. 2021. 102. https://doi.org/10.1029/2021EO153556
- Vieten R., Winter A., Warken S.F., Schröder-Ritzrau A., Miller T.E., Scholz D. Seasonal Temperature Variations Controlling Cave Ventilation Processes in Cueva Larga, Puerto Rico // Int. J. of Speleology. 2016. 45 (3).

P. 259-273.

https://doi.org/10.5038/1827-806X.45.3.1983

- Drăgusin V., Tîrlă L., Cadicheanu N., Ersek V., Mirea I.-C. Caves as Observatories for Atmospheric Thermal Tides: An Example from Ascunsă Cave, Romania // Int. J. of Speleology. 2018. 47 (1). P. 113–117.
- 13. Dominguez-Villar D., Lojen S., Krklec K., Baker A., Fairchild I.J. Is Global Warming Affecting Cave Tem-

peratures? Experimental and Model Data from a Paradigmatic Case Study // Clim. Dyn. 2015. 45. P. 569– 581.

https://doi.org/10.1007/s00382-014-2226-1

 Мальковский В.И., Пэк А.А. Влияние разрывных нарушений на процессы флюидного тепломассопереноса в земной коре. М.: ИФЗ РАН. 2014. 120 с.

TIDAL EFFECTS IN THE TINY TEMPERATURE VARIATIONS MEASURED IN A THE DEEP UNDERGROUND TUNNEL OF THE GEOPHYSICAL OBSERVATORY IN NORTHERN CAUCASUS

D. V. Likhodeev^{a,#}, Corresponding Member of the RAS A. L. Sobisevich^a, and V. V. Gravirov^a

^aSchmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation [#]E-mail: dmitry@ifz.ru

The initial results of observations of natural temperature variations with an accuracy of up to one thousandth of a degree in the deep underground tunnel of the Geophysical Observatory in Northern Caucasus are presented. It has been shown that tidal-driven changes in the stress-strain state of the geophysical medium lead not only to heat release due to shear displacements (the effect of tidal friction), but are also responsible for observed "modulation" of the processes of volatile fluids release from the underground rocks (so-called "sponge effect"). Thus, the diurnal and semidiurnal harmonics observed in microvariations of underground temperature may be associated with the convective component of heat and mass transfer, which is basically determined by the corresponding changes in the regular fluid migration behavior due to the periodic influence of the combined lunar-solar tide effects on the geophysical medium in the deep underground tunnel.

Keywords: thermal fields, underground fluids, high-precision temperature measurements, tidal effects, Elbrus volcanic center, underground Geophysical Observatory in Northern Caucasus

УДК 550.3: 523.31

РЕГИОНАЛЬНЫЙ ОТКЛИК ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА ПРИЛИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

© 2022 г. А. В. Мясников^{1,*}, член-корреспондент РАН А. Л. Собисевич², Д. В. Лиходеев²

Поступило 12.11.2021 г. После доработки 15.12.2021 г. Принято к публикации 16.12.2021 г.

Представлены результаты многолетних экспериментальных наблюдений приливных деформаций земной коры, полученные с помощью уникального лазерного интерферометра ГАИШ МГУ в штольне Баксанской нейтринной обсерватории. Проанализирован пятнадцатилетний ряд непрерывных натурных наблюдений литосферных деформаций и соответствующих теоретических расчетных значений прилива с выделением главной лунной волны M_2 . На основе полученных данных исследованы особенности реакции ограниченного объема слоистой геофизической среды на приливное воздействие, проанализированы изменения ее амплитудных и фазовых параметров с учетом закономерностей протекания сейсмического процесса. Рассмотрены возможности использования определяющих параметров приливного отклика геофизической среды в качестве возможных индикаторов процесса формирования и развития очаговых структур региональных сейсмических событий.

Ключевые слова: лунно-солнечный прилив, амплитудные и фазовые параметры, напряженно-деформированное состояние, региональная сейсмичность

ций от расчетных.

DOI: 10.31857/S2686739722040144

Современные представления о геодинамике Кавказа свидетельствуют в пользу его расширения в субширотном и сжатии в субмеридиональном направлениях на фоне общего поднятия региона, сопровождающегося закономерными проявлениями сейсмических и вулканических процессов, которые могут стать причиной возникновения и развития разномасштабных природно-техногенных катастроф, создающих в свою очередь угрозу безопасности жизнедеятельности в пределах горных территорий юга России и их рекреационному потенциалу. Отметим, что исследования последних лет охватывают широкий круг задач, ответственных за развитие катастрофических событий на Северном Кавказе [15, 16].

Сама по себе идея наблюдений за изменениями реакции геофизической среды на лунно-солнечный прилив далеко не нова [4, 18], по сути – достоверная информация о параметрах внешнего силового воздействия однозначно определяется расчетом теоретического прилива, а результаты При этом расчеты проводятся, как правило, с помощью стандартного пакета ETGTAB, входящего в состав программного комплекса ETERNA [20]. Сигнал же "на выходе" или отклик слоистой геофизической среды определяется в результате обработки временных рядов значений литосферных

деформаций, регистрируемых с помощью уникального интерферометра-деформографа ГАИШ МГУ, расположенного в штольне "Главная" Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН.

наблюдений приливной деформации непосредственно на земной поверхности позволяют оце-

нить влияние локальных неоднородностей геологической среды, проявляющееся в отклонениях

наблюдаемых значений литосферных деформа-

рассматривается теоретический прилив, опреде-

ляемый законами небесной механики и стандарт-

ной моделью глубинного строения Земли [19].

Таким образом, в качестве "входного сигнала"

Лазерный интерферометр-деформограф представляет собой прецизионный оптический прибор — двухпроходной неравноплечий интерферометр Майкельсона, работающий в режиме разнесенных пучков [7]; длина большого измерительного плеча, ориентированного в азимуте 150°37′ составляет 75 м, опорного — 0.3 м; относительная чувствительность измерения литосферных деформаций — 2.3 × 10⁻¹³; рабочий диапазон частот

¹Государственный астрономический институт им. П.К. Штернберга, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: andrey0405@mail.ru



Рис. 1. Экспериментальные данные, зарегистрированные с 2004 по 2020 г. Баксанском лазерным интерферометромдеформографом ГАИШ МГУ, сверху — вниз: литосферная деформация (стрейн) вдоль измерительного плеча (75 м), атмосферное давление и температура в точке установки прибора (штольня "Главная" БНО ИЯИ РАН). Черные линии (атмосферное давление, температура) показывают сезонные вариации.

от 0 до 15 Гц, динамический диапазон неограничен [6]. Основная задача данного геофизического инструмента — регистрация реакции Земли (вариации фигуры Земли) на лунно-солнечный прилив (рис. 1).

На рис. 1 (верхняя панель) представлен лунносолнечный прилив на фоне вариации сезонной температуры [14]. На верхнем графике заметна длиннопериодная составляющая деформации, величина которой на полтора порядка превышает амплитуду приливного отклика. Так, с 2004 по 2010 г. относительная деформация составляет 3×10^{-6} , что соответствует абсолютному растяжению земной коры в пересчете на 100 км порядка 0.3 м, или около 5 см в год в направлении указанного выше азимута. Однако уже с 2012 г. наблюдается относительное сжатие в регионе, а далее ход длиннопериодной вариации незначителен.

Лунно-солнечный прилив имеет два основных приливных диапазона — суточный и полусуточный, каждый из которых состоит из восьми (J_1 , K_1 , S_1 , P_1 , P_1 , M_1 , O_1 , Q_1) и десяти (K_2 , S_2 , T_2 , L_2 , i_2 , M_2 , Vi_2 , N_2 , Mu_2 , $2N_2$) основных приливных лунных и солнечных гармоник. Все основные солнечные приливные гармоники искажены вариацией метеорологических параметров, что полностью исключает их из дальнейшего анализа. Кроме того, волны J_1 , K_1 , S_1 , P_1 , P_1 подвержены эффекту близсуточного резонанса жидкого ядра Земли [9, 11]. В итоге из всего набора приливных волн для целей настоящего исследования будет использована главная лунная волна M_2 (период T = 12.40601 ч), не подверженная влиянию термоупругих деформаций и характеризуемая высоким отношением сигнал\шум [14]. Вместе с этим M_2 чувствительна к вариациям атмосферного давления. Для вычисления атмосферного нагрузочного эффекта использовалась программа ATMDE-FORM 1.0_2019 [17], а для частичной компенсации океанической нагрузки нами была использована модель OCENAP [10].

Известно, что наблюденные приливные деформации земной коры в Приэльбрусье [8] могут существенно отличаться от теоретических вследствие наличия в земной коре локальных неоднородных включений и глубинных тектонических разломов, отклонения упругих характеристик реальной геофизической среды от используемой модели, а также существенными особенностями рельефа [13]. В общем случае реакция исследуемого объема геофизической среды на внешнее действие определяется соотношением:

$$\frac{S_{\rm BMX}(\omega)}{S_{\rm RX}(\omega)} = W, \tag{1}$$

где $S_{\rm Bbix}(\omega)$, $S_{\rm Bx}(\omega)$ — преобразования Фурье от сигналов на выходе $U_{\rm Bbix}(t)$ и входе $U_{\rm Bx}(t)$ упругой механической среды соответственно, W — комплексная передаточная функция, определяющая изменение амплитуды и сдвиг фазы на выходе, относительно входного сигнала на определенной частоте. Будем рассматривать теоретический прилив в качестве опорного сигнала по отношению к наблюденному приливу, без учета статического отличия приливных параметров. Таким образом, в тригонометрической форме имеем:

$$W = \frac{A_{\rm BbIX}}{A_{\rm BX}} \left(\cos(\varphi_{\rm BbIX} - \varphi_{\rm BX}) + i \sin(\varphi_{\rm BbIX} - \varphi_{\rm BX}) \right), \quad (2)$$

где $A_{\text{вых}}$, $A_{\text{вх}}$, $\phi_{\text{вых}}$, $\phi_{\text{вх}}$ – амплитуды и фазы сигналов на выходе и входе системы соответственно. При условии малости запаздывания фазы можно представить (2) в следующем виде [1]:

$$W \approx \frac{A_{\rm BMX}/A_{\rm BX}}{1 - i\Delta\phi},\tag{3}$$

где $\Delta \phi = (\phi_{\text{вых}} - \phi_{\text{вх}}) \ll 1$ – запаздывание фазы прилива реальной геофизической среды.

Соотношение (3) дает представление о физическом смысле параметров передаточной функции, в числителе которой находится коэффициент усиления для "нулевых" частот, который естественно интерпретировать как величину, пропорциональную коэффициенту всестороннего сжатия K, в то время как "фазовый параметр" ϕ определяет временную характеристику $T = \phi/\omega$, где ω – частота, соответствующая периоду определенной приливной волны. Параметр T определяет характерное время переходного процесса в механической системе или время запаздывания на частоте ω .

Исследованиями В.Н. Жаркова [2, 3] и С.М. Молоденского [12] было показано, что фазовые запаздывания приливов обусловлены неупругими свойствами геофизической среды и проявляются, в основном, через динамический модуль сдвига. Таким образом, с учетом перечисленных допущений, можно предположить наличие взаимосвязи вариаций "амплитудного параметра" ($A_{\text{вых}}/A_{\text{вх}}$) с изменениями коэффициента всестороннего сжатия среды K, а "фазового параметра" - с изменениями модуля сдвига µ. Последнее допушение справедливо при условии, что запаздывание приливной волны составляет первые проценты от ее периода. Из выражения (3) следует, что коэффициент сжатия качественно определятся действительной частью W (или амплитудным параметром), а модуль сдвига соответственно ее мнимой частью (или фазовым параметром), т.е. $K \sim \operatorname{Re}(W)$, $\mu \sim \operatorname{Im}(W)$. Таким образом, задача сводится к вычислению параметров передаточной функции, используя расчетный теоретический прилив в точке наблюдения, и реальные данные лазерного деформографа. Естественно предположить, что полученные величины будут непостоянны во времени, отражая изменения напряженно-деформированного состояния исследуемого объема слоистой геофизической среды.

Поскольку значения упругих коэффициентов при высоком уровне тектонических напряжений в среде (в состоянии предразрушения) зависят от величин этих напряжений [12], можно также предположить, что изменения напряженно-деформированного состояния геофизической среды относительного фонового (высокого) уровня будут проявляться в соответствующих вариациях значений упругих параметров. Используя для качественной оценки их значений определенные выше компоненты передаточной функции W, представляется возможным проследить их взаимную корреляцию и тем самым проследить качественные изменения величин, накопленных в исследуемом объеме земной коры тектонических напряжений.

В качестве независимого, хотя и косвенного индикатора накопившихся напряжений, могут быть привлечены энергетические характеристики региональной сейсмичности. Действительно, согласно теории упругой отдачи, процесс развития землетрясения проходит ряд этапов, например, в модели Касахара определены четыре стадии сейсмического цикла: межсейсмическая, предсейсмическая, косейсмическая и постсейсмическая. Первая характеризуется накоплением потенциальной энергии; вторая — неупругим поведением геофизической среды при критическом уровне напряжений; косейсмическая стадия это переход потенциальной энергии в кинетическую, а постсейсмическая — достижение системой нового равновесного состояния. Поскольку энергия землетрясения однозначно связана с его магнитудой [2], то далее, согласно теории упругой отдачи, оценка выделившейся сейсмической энергии по совокупности всех сейсмических событий в некоторой ограниченной области позволяет оценить уровень накопленных тектонических напряжений за определенный промежуток времени.

Далее, на основе данных регионального каталога сейсмических событий Приэльбрусья, рассмотрим взаимосвязь процессов разгрузки тектонических напряжений с изменениями значений корреляции между амплитудным и фазовым параметрами передаточной функции W для диапазона периодов приливной волны M_2 .

На первом этапе, из шестнадцатилетнего непрерывного ряда наблюдений литосферой деформации [5] в диапазоне периодов 12.36–12.48 ч с помощью импульсного симметричного фильтра с конечной областью отклика выделялась приливная волна M_2 . Аналогично проводилась и обработка данных расчета полного теоретического прилива для выделения опорной волны M_2^* . Определив значения $U_{\rm BMX}(t)$ и $U_{\rm BX}(t)$ во временной области, посредством преобразования Фурье методом плавающего окна Ханна с шагом 24 ч, получаем искомые амплитудный ($A_{\rm BMX}/A_{\rm BX}$) и фазовый ($\phi = \phi_{\rm BMX} - \phi_{\rm BX}$) параметры передаточной функции.

На рис. 2 представлены графики изменений во времени амплитудного и фазового параметров φ волны M₂ с шагом 24 ч. Видно, что колебания амплитудного параметра на протяжении 15 лет происходили в диапазоне 0.85—1.11 единиц, при этом отклонения от среднего значения не превышали 15%. В то же время изменения фазового параметра волны M₂ относительно ее периода составляли порядка 400 с или 0.009 периода, что позволяет считать φ малой величиной.

Согласно региональному каталогу землетрясений Геофизической службы РАН, за весь период деформометрических наблюдений в радиусе 55 км от места установки лагерного деформографа произошло не менее трехсот событий с магнитудами от 0.1 до 4.0, при этом подавляющее большинство эпицентров было расположено к востоку и северо-востоку от точки измерений.

Соответствующая гистограмма выделившейся сейсмической энергии в последовательных, шестидесяти суточных интервалах времени представлена на рис. 2 (нижний график). На гистограмму наложена кривая изменения значений корреляции амплитудного и фазового параметров передаточной функции (3).

Последняя построена методом плавающего окна шириной 300 сут, сдвигом ±30 сут в каждой точке и шагом одни сутки. То есть, последовательно, с периодом один день, вырезалось окно шириной 300 сут из временного ряда амплитулного параметра. Соответственно, из временного ряда фазового параметра также вырезалось трехсотсуточное окно и с пошаговым сдвигом сначала вправо на 30 дней, а затем влево на 30 дней, определялось максимальное значение коэффициента корреляции между этими окнами. Максимальное значение внутри интервала ±30 дней принималось за значение коэффициента корреляции на данном интервале, в противном случае он приравнивался нулю. Такой же алгоритм был использован и для поиска отрицательных значений корреляционной функции.

Полученные значения были определены в диапазоне от -0.89 до +0.86. В результате значения корреляции и антикорреляции, дополняя друг друга, позволили построить практически непрерывную кривую.

Заметное уменьшение значений корреляции амплитудного и фазового параметров в периоды высокой сейсмической активности наблюдается в 2006, 2007, 2008 (первая половина), 2011 и 2014 гг. Рассмотрим более подробно начало 2011 г., поскольку в этот период, впервые за 16 лет непрерывного мониторинга деформации литосферы в Приэльбрусье, удалось наблюдать процесс формирования и развития очага в верховьях р. Малка, результатом которого стали два сейсмических события 04.11.2011 г. с интервалом в 9 мин и магнитудами ~4.0, произошедшие на удалении не более 10 км друг от друга, при этом суммарная выделившаяся энергия составила ~10¹¹ Дж.

Если рассматривать кривую корреляции (рис. 2) в качестве индикатора накопления тектонических напряжений в исследуемой области, то можно предположить, что очаг землетрясения формировался в течение как минимум полутора лет, со второй половины 2009 г. и в относительно спокойной сейсмической обстановке на протяжении 2010 г. Этот фрагмент выделен на рис. 2 вертикальными линиями. На рис. 3 более детально показан ход изменений амплитудного и фазового параметров с конца 2009 до начала 2011 г., амплитуды вариаций нормированы.

Первое, что необходимо отметить: по мере приближения сейсмического события наблюдается устойчивое соответствие вариаций значений двух анализируемых параметров.

Второе обстоятельство касается гистограммы и связано с размером области, в которой учитываются сейсмические события. Упомянутый ранее



Рис. 2. Временные зависимости амплитудного (верхний график) и фазового (средний график) параметров волны M₂. На нижнем графике представлены изменения во времени значений корреляции амплитудного и фазового параметров на фоне гистограммы выделившейся сейсмической энергии землетрясений (в шестидесятисуточных интервалах), эпицентры которых находились на удалении не более 55 км от точки расположения лазерного деформографа.



Рис. 3. Совмещенные нормированные графики амплитудного (Re(W) – серая прерывистая линия) и фазового (Im(W) – черная линия) параметров за период с ноября 2009 по февраль 2011 г. Вертикальными линиями отмечены – начало 2010 и 2011 г. и момент землетрясения 04.11.2011 г.

радиус в 55 км от точки наблюдения был определен эмпирически, путем постепенного расширения зоны, которая "контролируется" деформационным приливным методом.

Наконец, по данным регистрации относительной деформации можно заключить, что относительно очага событий 2011 г. лазерный интерферометр-деформограф находился в зоне растяжения. Таким образом, для качественной оценки уровня накопленных тектонических напряжений в выделенном объеме слоистой геофизической среды посредством оценки лунно-солнечного приливного отклика необходимо использовать только главную лунную волну M_2 , выделяя последнюю в достаточно узком частотном диапазоне. Временные вариации параметров этой волны следует вычислять относительно теоретического значения соответствующей волны, прошедшей идентичную математическую обработку при выделении ее из общего теоретического прилива.

Представляется недостаточным для анализа приливного отклика делать оценку вариации лишь амплитудного параметра, поскольку фазовый параметр приливной волны несет не менее важную информацию об изменениях напряженно-деформированного состояния слоисто-неоднородных структур земной коры.

Предлагаемое направление дальнейших исследований не рассматривает главной целью поиск подходов к решению проблемы краткосрочного прогноза землетрясений. В качестве основной задачи, помимо представления результатов анализа многолетних обсерваторских наблюдений литосферных деформаций, предполагается на основе исследования приливного отклика геофизической среды продемонстрировать возможность наблюдения процессов формирования и развития очаговых структур региональных сейсмических событий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников обсерватории, инженеров Н.А. Перелыгина и С.В. Гирина за техническую поддержку работы Баксанского лазерного интерферометра.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-05-00341.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бессекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического регулирования. М.: Наука, 1979. 765 с.
- 2. *Жарков В.Н.* Внутреннее строение Земли и планет. М.: Наука, 1983. 416 с.
- 3. Жарков В.Н., Паньков В.Л. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 326 с.
- 4. *Мельхиор П*. Земные приливы. М.: Мир, 1968. 483 с.
- 5. Милюков В.К., Мясников А.В. Долговременные наблюдения литосферных деформаций Баксанским лазерным интерферометром в условиях подземного размещения // Измерительная техника. 2012. № 1. С. 32–35.

- 6. *Милюков В.К., Мясников А.В.* Влияние термоупругих и барических процессов на измерения литосферных деформаций Баксанским лазерным интерферометром // Измерительная техника. 2012. № 1. С. 44–47.
- Милюков В.К., Клячко Б.С., Мясников А.В., Стриганов П.С., Янин А.Ф., Власов А.Н. Лазерный интерферометр-деформограф для мониторинга движений земной коры // Приборы и техника эксперимента. 2005. № 6. С. 87–103.
- Милюков В.К., Копаев А.В., Лагуткина А.В., Миронов А.П., Мясников А.В. Наблюдения приливных деформаций земной коры в Приэльбрусье // Физика Земли. 2007. № 11. С. 21–29.
- 9. Милюков В.К., Кравчук В.К., Миронов А.П., Латынина Л.А. Деформационные процессы в литосфере, связанные с неравномерностью вращения Земли // Физика Земли. 2011. № 3. С. 96–109.
- Милюков В.К., Аморусо А., Кресчентини Л., Миронов А.П., Мясников А.В., Лагуткина А.В. Океаническая нагрузка и локальные возмущения на деформационных станциях Баксан (Россия) и Гран-Сассо (Италия) // Физика Земли. 2019. № 3. С. 1–10.
- Милюков В.К., Аморусо А., Кресчетини Л., Миронов А.П., Мясников А.В., Лагуткина А.В. Оценка параметров резонанса жидкого ядра Земли на основе многолетних наблюдений деформаций литосферы в суточном приливном диапазоне // Физика Земли. 2018. № 2. С. 151–163.
- Молоденский М.С., Молоденский С.М. Сравнение временных изменений приливного отклика среды в сейсмически активных и неактивных регионах // Физика Земли. 2015. № 1. С. 63–72.
- 13. *Молоденский С.М.* Влияние рельефа плоской области на приливные наклоны и деформации: эффекты второго порядка // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1986. № 8. С. 3–14.
- 14. Мясников А.В. О проблеме учета влияния метеорологических факторов на большие прецизионные системы на примере Баксанского большебазового лазерного интерферометра // Сейсмические приборы. 2019. Т. 55. № 2. С. 27–38.
- Рогожин Е.А., Собисевич Л.Е., Нечаев Ю.В. и др. Геодинамика, сейсмотектоника и вулканизм Северного Кавказа / Под ред. акад. Лаверова Н.П. М.: Изд-во ИФЗ РАН 2001. 333 с.
- Собисевич А.Л., Гриднев Д.Г., Собисевич Л.Е., Канониди К.Х. Аппаратурный комплекс Северокавказской геофизической обсерватории // Сейсмические приборы. 2008. Т. 44. С. 19–40.
- 17. Спиридонов Е.А., Виноградова О.Ю. Атмосферные нагрузочные деформации // Сейсмические приборы. 2020. Т. 56. № 2. С. 15–22.
- Beaumont C., Berger J. Earthquake Prediction: Modification of the Earth Tide Tilts and Strains by Dilatancy // Geophys. J.R. Astron. Soc. 1974. V. 39. P. 111–121.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L. Preliminary Reference Earth Model // Phys. Earth Plan. Int. 1981. V. 25. P. 297–356.
- Wenzel H.G. The Nanogal Software: Earth Tide Data Processing Package ETERNA 3.30 // Bull. Inf., Marées Terrestres. 1996. No 124. P. 9425–9439.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022

REGIONAL TIDAL RESPONSE OF THE GEOPHYSICAL MEDIUM

A. V. Myasnikov^{*a*,#}, Corresponding Member of the RAS L. E. Sobisevich^{*b*}, and D. V. Likhodeev^{*b*}

^aSternberg Astronomical Institute, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation ^bSchmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation [#]E-mail: andrev0405@mail.ru

The results of long-term experimental observations of tidal deformations of the Earth's crust, obtained by means of the unique laser interferometer of the Moscow State University GAISh in the deep underground tunnel of the Baksan Neutrino Observatory, are presented. A fifteen-year data series of continuous observations of lithospheric deformations and the corresponding theoretical tide values with the specific attention paid to the main lunar wave M2 are analyzed. On the basis of the data obtained, the certain features in the response of a given volume of a layered geophysical medium to tidal influence were studied featuring certain changes in its amplitude and phase parameters with respect to the regularities of the seismic process. The possibilities of utilization of the mentioned parameters of the tidal response of the geophysical medium as some possible indicators of the formation and development of focal structures of regional seismic events are considered.

Keywords: lunar and solar tide, amplitude and phase parameters, stress-strain conditions, regional seismicity

УДК 504.423, 551.46

О ПРИДОННОМ НЕФЕЛОИДНОМ СЛОЕ В ГЛУБОКОВОДНОМ ПРОХОДЕ КЕЙН

© 2022 г. В. В. Сивков^{1,2,*}, Е. С. Бубнова^{1,2}

Представлена академиком РАН Л.И. Лобковским 20.11.2021 г. Поступило 20.11.2021 г. После доработки 08.12.2021 г. Принято к публикации 08.12.2021 г.

По распределению интенсивности обратного акустического рассеяния получены первые данные о существовании придонного нефелоидного слоя в глубоководном проходе Кейн (Центрально-Восточная Атлантика). Он находился в пределах трансформированной Антарктической донной воды, его мощность достигала 150 м. Высокие скорости придонных течений в проходе предполагают перманентность придонного нефелоидного слоя. Выявлена придонная тонкая структура вертикального распределения трассеров антарктической донной воды — кислорода и минерального кремния. Крупные биоминеральные агрегаты (~40 мкм) обнаружены в придонной взвеси прохода Кейн. Они образуются в высокопродуктивном районе Канарского апвеллинга и быстро оседают в придонный слой океана за счет "балластинга" гелеобразных продуктов жизнедеятельности фитопланктона плотными минеральными частицами из пустыни Сахара. Поверхностные и придонные течения переносят агрегаты взвеси к проходу Кейн.

Ключевые слова: глубоководный проход Кейн, придонный нефелоидный слой, обратное акустическое рассеяние, трансформированная Антарктическая донная вода, балластинг **DOI:** 10.31857/S2686739722040168

В придонном нефелоидном слое (ПНС) содержится и переносится преобладающее количество тонкодисперсного осадочного вещества, рассеянного в водах Мирового океана [1, 2]. Вертикальное развитие (мощность) ПНС определяется балансом гравитационного оседания и вертикальной турбулентной диффузии взвеси, зависящей от скорости придонных течений.

Глубоководные каналы и проходы представляют собой локальные объекты в масштабах океанского дна, но именно они в значительной степени регулируют распространение придонных вод океана. В каналах и проходах происходит значительное ускорение придонных течений. Ярким примером в этом смысле является канал Вима, расположенный на границе Аргентинской и Бразильской котловин Атлантического океана. Через него в северном направлении распространяется Антарктическая донная вода (ААДВ). Глубоководные каналы и проходы также оказывают заметное влияние на динамику осадочного вещества. В частности, на

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова

Российской академии наук, Москва, Россия

²Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия их периферии формируются гигантские конусы выноса и дельты [3]. По вертикальному распределению объемной концентрации взвеси в канале Вима был выявлен ПНС мощностью до 500 м [4].

Значительно менее изучен расположенный в Восточной Атлантике глубоководный проход Кейн, через который происходит обмен ААДВ между котловинами Зеленого Мыса и Сьерра-Леоне.

Основной маршрут распространения ААДВ в Атлантическом океане проходит западнее Срединно-Атлантического хребта. Проникая через долины трансформных разломов в Восточную Атлантику, ААДВ заметно трансформируется, что дает основания к востоку от хребта выделять самостоятельную придонную водную массу. Так, например, в [5] используется термин "Северо-восточная Атлантическая донная вода" с районом формирования от экватора до 30° с.ш. Все же в настоящей работе мы используем термин ААДВ, поскольку к востоку от Срединно-Атлантического хребта явно прослеживается генетическая связь придонных вод с ААДВ (пониженные значения температуры, солености, содержания растворенного кислорода и повышенные значения концентрации растворенного кремния).

К настоящему времени сформировалось общее представление о гидрологическом режиме в

^{*}*E-mail: vadim.sivkov@atlantic.ocean.ru*



Рис. 1. Расположение океанологических станций 44-го рейса НИС "Академик Николай Страхов" в глубоководном проходе Кейн (изобаты даны по [9]).

проходе Кейн [6]. О заметной роли придонных течений в динамике осадков свидетельствует обнаруженный недавно на северной периферии прохода обширный контуритовый дрифт. Происхождение дрифта связывается с разгрузкой течения ААДВ [7]. Вместе с тем и сведения о концентрации взвеси в придонном слое прохода Кейн до настоящего времен остаются единичными, а данные о существовании ПНС отсутствовали. Настоящая работа призвана заполнить, в известной мере, этот пробел.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Акустические сигналы допплеровских профилографов течений рассеиваются взвешенным веществом. Поэтому регистрируемая интенсивность обратного акустического рассеяния может быть использована для оценки относительной концентрации взвеси (например, [8]).

В 44-м рейсе НИС "Академик Николай Страхов" 17–19 октября 2019 г. в глубоководном проходе Кейн на трех станциях (рис. 1) в режиме вертикального зондирования были выполнены измерения амплитуды (интенсивности) обратного акустического рассеяния. Для этой цели использовался допплеровский измеритель течений Nortek Aquadopp Deep Water 6000 m (частота излучателя 2 МГц, разрешение 0.45 дБ). Интенсивность обратного акустического рассеяния была рассчитана согласно методике производителя [10]. Для изменения гидрофизических параметров на станциях использовался CTD-зонд SBE 19plus V2 SeaCAT (точность измерения температуры – 0.005°С, электропроводности – 0.0005 С/м, давления – 0.1% от глубины зондирования).

На каждой станции в придонном слое было отобрано по несколько проб воды для определения вещественного состава взвеси, содержания растворенного кислорода и концентрации минерального кремния. Использовался пробоотборник карусельного типа SBE32, оснащенный батометрами Нискина (объемом 1.7 и 5 л), и дополнительный батометр, крепившийся на 2 м ниже пробоотборника (минимальное расстояние до дна по альтиметру составляло 8-12 м). Взвесь собиралась путем фильтрации проб воды объемом 1-3 л через мембранные фильтры с диаметром пор 0.4 мкм при давлении 0.4 бар. После рейса пробы взвеси были исследованы в Балтийском Федеральном университете им. Иммануила Канта с помошью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV/Oxford INCAEnergy "JEOL". Гидрохимические анализы были выполнены методами, принятыми в ИО РАН [11]: определение содержания растворенного кислорода проводилось титриметрическим методом Винклера (относительная ошибка $\pm 1\%$), концентрации минерального кремния - спектрофотометрическим методом (спектрофотометр КФК-3) по голубому кремнемолибденовому комплексу по методу Королева на длине волны 810 нм (относительная ошибка ±2.5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По вертикальному распределению интенсивности обратного акустического рассеяния (EL) на всех станциях проявился ПНС (рис. 2). Его мощность составила около 100 м на крайних станциях, и около 150 м – на средней станции. Не вдаваясь в дискуссию о критериях положении границы ААДВ, мы вслед за [6] определили ее по изотерме $\theta = 1.9^{\circ}$ C, которая располагалась на глубине ~4300 м. Это означает, что выявленный ПНС находился в пределах ААДВ, причем, в значительной степени, в пределах слоя экмановского трения, мощность которого в проходе Кейн оценивается в ~100 м [12]. Максимальные значения EL были отмечены на придонных горизонтах, при этом они немного уменьшались в южном направлении. В соответствии со сложившимися представлениями о ПНС [1] можно предположить, что ниже полученных профилей, непосредственно у дна (слой 8-12 м), значения EL могут еще более возрасти. В пределах ПНС (станции АНС44004 и АНС44006) отмечены локальные максимумы EL.

Очевидно, что существование выраженного ПНС в узком проходе (ширина не более 50 км) ас-



Рис. 2. Вертикальное распределение интенсивности обратного акустического рассеяния EL (дБ, зеленая заливка) – показателя относительной концентрации тонкодисперсной взвеси в придонном слое глубоководного прохода Кейн на фоне потенциальной температуры θ (°C, сплошные линии). Для каждой станции приведены максимальные (придонные) значения EL.

социируется с придонным течением, которое переносит через проход ААДВ. По данным работы [6] направление переноса меняется несколько раз в год, а среднегодовая скорость придонного течения на глубине 4562 м в период измерения (2010— 2011 гг.) составила 14 см/с при его южном направлении и 11 см/с — при северном. Согласно [13] такие скорости обеспечивают поддержание глинистых осадочных частиц во взвешенном состоянии. Таким образом, имеются основания полагать, что выявленный ПНС является перманентным.

Полученные нами значения трассеров ААДВ – содержания кислорода и концентрации минерального кремния, в целом согласуются со значениями, полученными в районе исследования ранее [5, 14, 15]. Вместе с тем обращают на себя внимание небольшие ступени в вертикальном распределении этих трассеров. На станциях АНС44004 и АНС44006 такие ступени прослеживаются на глубине ~4400-4500 м, они соответствуют снижению содержания кислорода на ~0.10 мл/л и повышению концентрации кремния на ~1-4 µмоль/кг (рис. 3). На станциях АНС44003 и АНС44006 отмечено резкое падение содержания кислорода в нескольких метрах от дна. Если на первой из этих станций содержание кислорода уменьшилось на 0.14 мл/л, то на второй падение было экстремальным – на 1.50 мл/л (с 5.16 до 3.66 мл/л). Концентрации кремния у дна в обоих случаях были максимальными и практически не менялись. Следует оговориться, что единичное экстремальное значение кислорода требует подтверждения, поскольку ранее полученных данных по содержания кислорода в непосредственной близости от дна в районе исследования нами найдено не было. Вместе с тем не исключено, что нами зафиксированы последствия интенсивного окисления органического вещества донных осадков, которое в больших количествах поступает к проходу Кейн из высокопродуктивного района

Канарского апвеллинга, о чем было упомянуто в работе [14].

Исследование вешественного состава придонной взвеси с помощью электронного микроскопа позволило обнаружить, наряду с обычными для открытого океана мелкими частицами кварца и глинистых минералов, крупные биоминеральные агрегаты (размером ~40 мкм) (рис. 4). Их присутствие на абиссальной глубине в почти ненарушенном виде может быть объяснено ускоренной седиментацией взвеси, обусловленной "балластингом" [16-18], суть которого заключается в следующем. Активное формирование агрегатов взвеси, как известно, происходит в высокопродуктивных районах океана, где в результате жизнедеятельности фитопланктона в больших количествах образуются гелеобразные прозрачные экзополимерные частицы. Если в эти же районы поступает большое количество более плотных частиц взвеси, то в результате их слипания возникают крупные биоминеральные агрегаты, в которых плотные частицы играют роль балласта. Скорость седиментации агрегатов возрастает на порядок по сравнению с отдельными частицами, и, как следствие, агрегаты успевают достигнуть абиссальных глубин мало измененными в ходе биохимического разложения.

В рассматриваемом случае механизм балластинга реализуется к северу от прохода Кейн – в биопродуктивном районе Канарского апвеллинга. Сюда поступают большие массы эоловой терригенной взвеси из Сахары [19]. Обнаружение биоминеральных агрегатов в проходе Кейн согласуется с выводами работы [20] о существовании дальнего переноса агрегатов взвеси от района Канарского апвеллинга в южном направлении, к району прохода Кейн. Перенос обеспечивается Канарским течением, системой экваториальных течений, а также течением ААДВ, согласно [14] идущему на восток-юго-восток, к проходу Кейн, из долины трансформного разлома Вима.



Рис. 3. Распределение растворенного кислорода (а) и растворенного минерального кремния (б) в глубоководном проходе Кейн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по данным об интенсивности обратного акустического рассеяния получены первые данные о существовании ПНС в глубоководном проходе Кейн. Он находится в пределах ААДВ, и его мощность достигает 150 м. Постоянные высокие скорости придонных течений (>10 см/с), позволяющие удерживать осадочные частицы во взвешенном состоянии, свидетельствуют в пользу перманентности ПМС. В пределах ПМС выявлена тонкая придонная структура вертикального распределения трассеров ААДВ – кислорода и минерального кремния. Предполо-



AHC44006

Рис. 4. Частицы взвешенного вещества из придонного слоя в проходе Кейн (станция АНС44006, горизонт 4638 м): 1 – частица кварца, 2 – сложный биоминеральный агрегат. Изображение получено сканирующим электронным микроскопом JSM-6390LV/Oxford INCAEnergy "JEOL". жительно, она может формироваться в ходе окисления органического вещества донных осадков, поступающего из высокопродуктивного района Канарского апвеллинга. Отсюда же, благодаря поверхностным и придонным течениям, в придонный слой прохода Кейн попадают крупные, быстро оседающие биоминеральные агрегаты взвеси (~40 мкм), которые образуются в результате балластинга гелеобразных биогенных частиц плотными частицами терригенной эоловой взвеси, поступающей из района Сахары.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность: В.А. Кречику (АО ИО РАН) за выполнение гидрофизических измерений в экспедиции и члену-корреспонденту РАН, профессору С.А. Добролюбову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление допплеровского измерителя течений, СТD-зонда и карусельного пробоотборника.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Экспедиционные гидрологические и седиментологические работы, а также совместный анализ полученных данных выполнены за счет средств проекта РНФ № 19-17-00246. Гидрохимические данные были получены за счет государственного задания ИО РАН № 0128-2021-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McCave I.N. Local and Global Aspects of the Bottom Nepheloid Layers in the World Ocean // Netherlands Journal of Sea Research. 1986. V. 20. (2–3). P. 167–181.
- 2. Gardner W.D., Richardso M.J., Mishonov A.V., et al. Global Comparison of Benthic Nepheloid Layers

Based on 52 Years of Nephelometer and Transmissometer Measurements // Progress in Oceanography. 2018. V. 168. P. 100–111.

- Rebesco M., Hernández-Molina F.J., Van Rooij D., et al. Contourites and Associated Sediments Controlled by Deep-water Circulation Processes: State-of-the-art and Future Considerations // Marine Geology. 2014. V. 352. P. 111–154.
- Sivkov V., Kravchishina M., Klyuvitkin A. Abyssal Channels in the Atlantic Ocean: Water Structure and Flows // In: Abyssal Channels in the Atlantic Ocean: Water Structure and Flows. 2010. Springer Science & Business Media. 2010. P. 159–165.
- Liu M., Tanhua T. Water Masses in the Atlantic Ocean: Characteristics and Distributions // Ocean Sci. 2021. V. 17. P. 463–486.
- Morozov E.G., Tarakanov R.Y., Van Haren H. Transport of Antarctic Bottom Water through the Kane Gap, Tropical NE Atlantic Ocean // Ocean Science. 2013. V. 9 (5). P. 825–835.
- Sivkov V.V., Bashirova L.D., Dorokhova E.V., et al. Study of the Contourite Drift North of the Kane Gap (Eastern Equatorial Atlantic) // Russian Journal of Earth Sciences. 2019. V. 19 (2). https://doi.org/10.2205/2019ES000658
- Gartner J.W. Estimating Suspended Solids Concentrations from Backscatter Intensity Measured by Acoustic Doppler Current Profiler in San Francisco Bay, California // Marine Geology. 2004. V. 211 (3–4). P. 169–187.
- Dudkov I.Y., Sivkov V.V., Dorokhov D.V., et al. Multibeam Bathymetry Data from the Kane Gap and Southeastern Part of the Canary Basin (Eastern Tropical Atlantic) // Data in brief. 2020. V. 32. P. 106055.
- Lohrmann A. Monitoring Sediment Concentration with Acoustic Backscattering Instruments// Technical Report 03, 2001. Nortek AS, http://www.nortekas.com/lib/technical-notes/seditments.
- Бордовский О.К., Чернякова А.М. Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: ИО РАН. 1992. 200 с.

- 12. Morozov E.G., Demidov A.N., Tarakanov R.Y., et al. Abyssal Channels in the Atlantic Ocean: Water Structure and Flows. Springer Science & Business Media, 2010. 266 p.
- McCave I. Size Sorting during Transport and Deposition of Fine Sediments / In Developments in Sedimentology; Elsevier BV: Amsterdam, the Netherlands. 2008. V. 60. P. 121–142.
- McCartney M.S., Bennett S.L., Woodgate-Jones M.E. Eastward Flow through the Mid-Atlantic Ridge at 11 N and Its Influence on the Abyss of the Eastern Basin // Journal of Physical Oceanography. 1991. V. 21 (8). P. 1089–1121.
- 15. Соков А.В., Морозов Е.Г., Шаповалов С.М. и др. Структура вод в экваториальной Атлантике по данным трансатлантического разреза 2000 года // Океанология. 2002. Т. 42. № 1. С. 5–10.
- Alldredge A.L., Passow U., Logan B.E. The Abundance and Significance of a Class of Large, Transparent Organic Particles in the Ocean // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 1993. V. 40 (6). P. 1131–1140.
- Armstrong R.A., Lee C., Hedges J.I., et al. A New, Mechanistic Model for Organic Carbon Fluxes in the Ocean Based on the Quantitative Association of POC with Ballast Minerals // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 2001. V. 49 (1–3). P. 219–236.
- Louis J., Pedrotti M.L., Gazeau F., et al. Experimental Evidence of Formation of Transparent Exopolymer Particles (TEP) and POC Export Provoked by Dust Addition under Current and High p CO₂ Conditions // PloS one. 2017. V. 12 (2). e0171980.
- Van der Jagt H. Friese C., Stuut J.-B. W., et al. The Ballasting Effect of Saharan Dust Deposition on Aggregate Dynamics and Carbon Export: Aggregation, Settling, and Scavenging Potential of Marine Snow // Limnology and Oceanography. 2018. V. 63 (3). P. 1386–1394.
- Sivkov V., Bubnova E. Distribution of Suspended Particulate Matter at the Equatorial Transect in the Atlantic Ocean // Ocean Science. 2021. V. 17. P. 1421–1435.

REGARDING THE BOTTOM NEPHELOID LAYER IN THE KANE GAP

V. V. Sivkov^{*a,b,#*} and E. S. Bubnova^{*b*}

^aShirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ^bImmanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation [#]E-mail: vadim.sivkov@atlantic.ocean.ru Presented by Academician of the RAS L.I. Lobkovskiy November 20, 2021

The first evidence of the existence of a bottom nepheloid layer in the Kane Gap (Central East Atlantic) was obtained from acoustic backscattering data. It was located within the transformed Antarctic Bottom Water and was 150 m thick. The high velocities of bottom currents in the Gap suggest the permanence of the bottom nepheloid layer. The detailed structure of the vertical distribution of Antarctic Bottom Water tracers – oxygen and mineral silica– has been revealed. Large biomineral aggregates (~40 μ m) were found in the bottom suspended matter of the Kane Gap. They form in the highly productive North African upwelling area and are rapidly deposited to the ocean bottom layer due to "ballasting" of gel-like phytoplankton products by dense mineral particles from the Sahara Desert. Surface and bottom currents carry the suspended sediment aggregates to Kane Gap.

Keywords: Kane Gap, bottom nepheloid layer, acoustic backscattering, transformed Antarctic Bottom Water, ballasting

УЛК 551.46.08

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ АВТОНОМНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ СОЛЕНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ЗВУКА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Член-корреспондент РАН Г. К. Коротаев¹, А. П. Толстошеев^{2,3}, Е. Г. Лунев^{2,3}, © 2022 г. С. В. Мотыжев^{2,3}, В. З. Дыкман^{1,3}, С. Ф. Пряхина^{1,*}

> Поступило 18.11.2021 г. После доработки 20.12.2021 г. Принято к публикации 21.12.2021 г.

Представлены первые результаты долговременных наблюдений солености в поверхностном слое Черного моря по данным двух дрифтеров-солемеров, запущенных в апреле 2021 г. Поверхностная соленость восстанавливается по данным одновременных измерений скорости звука и температуры морской воды, что обеспечивает сохранение метрологических характеристик измерительных каналов в условиях биологического обрастания. Анализ синхронных наблюдений на двух буях показывает, что погрешность вычислений солености находится в диапазоне ±0.03%. Изменения солености морской воды по данным одного из дрифтеров с 14 апреля по 2 августа 2021 г. сопоставлены со значениями солености вдоль траектории дрейфа буя, построенными на основе анализов службы морских прогнозов программы "Коперник". Общие тенденции изменения солености по данным наблюдений и анализов хорошо соответствуют друг другу. Вместе с тем выявлен ряд существенных неточностей анализов службы морских прогнозов в центрах круговоротов и в районах поверхностных фронтов.

Ключевые слова: поверхностная соленость, скорость звука, дрифтер, оперативные наблюдения, оперативные морские прогнозы

DOI: 10.31857/S2686739722040077

В течение последних трех десятилетий в развитых странах мира в приоритетном порядке развиваются исследования в области оперативной океанологии - новой ветви океанологической науки. Результатом развития оперативной океанологии являются создание сети оперативных наблюдений и внедрение систем прогноза состояния морской среды, своеобразных "служб погоды" в Мировом океане [1]. Наблюдательная и прогностические системы дают надежную информацию о трехмерных полях температуры и солености морской воды, а также скорости течений в любой

¹Морской гидрофизический институт Российской академии наук, Севастополь, Россия

²000 "Марлин-Юг", пос. Матвеев Курган, Матвеево-Курганский район, Ростовская область, Россия ³Севастопольский государственный университет,

точке Мирового океана [2]. Знание текущего состояния морской среды позволяет повысить эффективность принятия управленческих решений при реализации проектов промышленного освоения ресурсов Мирового океана и обеспечивать безопасность морского судоходства.

Созданная в последнее время глобальная сеть оперативных наблюдений основывается на сочетании дистанционных наблюдений с ИСЗ и контактных наблюдений со свободно-дрейфующих платформ. Использование автономных свободно-дрейфующих платформ в качестве носителей измерительных комплексов существенно сокращает стоимость обслуживания наблюдательной сети. Комбинация контактных наблюдений, производящихся на поверхностных дрейфующих буях (дрифтерах), и дистанционных наблюдений поверхности океана в ИК-диапазоне спектра позволяет с высокой точностью восстанавливать глобальное распределение температуры поверхности океана (ТПО). Наблюдения ТПО исключительно

Севастополь, Россия

^{*}E-mail: odop@mhi-ras.ru

важны для производства качественных морских прогнозов, поскольку даже лучшие модели метеорологических прогнозов воспроизводят потоки тепла на океанской поверхности с заметными погрешностями. Еще большей проблемой является надежное воспроизведение влагообмена атмосферы и океана моделями оперативных метеорологических прогнозов. В итоге возникают заметные сложности в точности расчета поверхностной солености в моделях морских прогнозов. Частичное решение этой проблемы дают спутниковые измерения поверхностной солености по данным дистанционных измерений с ИСЗ в микроволновом диапазоне спектра электромагнитного излучения океана [3]. Однако эти наблюдения имеют довольно грубое пространственное разрешение, что не позволяет с хорошей подробностью воспроизводить характеристики фронтальных разделов в океане. Кроме того, использование микроволновых наблюдений затруднительно в прибрежных районах, окраинных и внутренних морях, т.к. боковые лепестки радиометров захватывают сушу и вносят неконтролируемые погрешности.

В этой связи перспективным подходом для наблюдений поверхностной солености является использование дрифтеров. Сеть дрифтеров-солемеров должна дать такой же эффект в оперативном уточнении распределения солености поверхностного слоя моря, как и при измерениях ТПО. Данные наблюдений с дрифтеров позволяют проводить наблюдения с высоким временным разрешением, что выгодно отличает их от буевпрофилемеров программы АРГО, восстанавливающих профиль солености раз в семь-десять дней и не всегда в приповерхностном слое моря. Высокое временное разрешение дает возможность фильтровать высокочастотные сигналы, возмущающие данные измерений с буев-профилемеров и достоверно воспроизводить характеристики поверхностных халинных фронтов. Таким образом, размещение на дрифтерах надежных средств наблюдений солености морской воды дает возможность значительно повысить точность восстановления поверхностной солености и соответственно улучшить качество воспроизведения влагообмена атмосферы и океана в моделях морских и метеорологических прогнозов.

Однако проведение долговременных автономных наблюдений солености морской воды традиционными измерительными средствами оказывается затруднительным. В реализованных на настоящее время дрифтерах-солемерах [4–8], где соленость вычисляется традиционным методом по данным прямых измерений электропроводимости и температуры, наиболее часто используются модули SBE 37 или SBE 47 (Sea-Bird Electronics, США). Характеристики этих модулей позволяют вычислять соленость с погрешностью не более 0.003‰. Однако реальная погрешность определения солености оказывается много большей и может достигать нескольких промиллей согласно данным работ [4–7]. В отмеченных работах выделяются как долговременные тренды характеристик измерителей по причине загрязнения и биологического обрастания измерительной ячейки датчика электропроводимости, так и выбросы, связанные с попаданием пузырьков воздуха. Используя доступные наблюдения со спутников или буев Арго, удается провести отбраковку или коррекцию наблюдений с дрифтеров [4]. К сожалению, эти процедуры не допускают автоматической обработки [5].

Альтернативный метод вычисления солености основан на прямых измерениях скорости звука [8, 9], однако из-за низкой точности таких измерений его реализация до недавнего времени не находила широкого применения на практике. В последние годы появилась возможность использования высокоточных измерителей скорости звука, что существенно меняет ситуацию.

В Морском гидрофизическом институте РАН в рамках государственного задания по теме "Развитие методов и средств оперативной океанологии для исследований изменчивости полей Черного моря" Программы фундаментальных научных исследований президиума РАН № 20 "Новые вызовы климатической системы Земли" на 2019 г. на основе высокоточного измерителя скорости звука разработан новый измерительный комплекс, позволяющий при относительно невысокой стоимости проводить качественные автономные наблюдения поверхностной солености с сохранением метрологических характеристик измерительных каналов в условиях загрязнения, биологического обрастания и других воздействующих факторов в течение длительного времени. Соленость при этом вычисляется по результатам измерений скорости звука и температуры морской воды [10].

В измерителе скорости звука, SVT-модуле, используется двухбазовый акустический датчик, конструкция которого позволяет обеспечить его защиту от биологического обрастания простыми пассивными методами. При финансовой и технической поддержке научно-производственного предприятия ООО "Марлин-Юг" были проведены долговременные лабораторные и натурные испытания модуля SVT при интенсивном биологическом обрастании. По результатам лабораторных испытаний установлено, что диапазон отклонений результатов измерений скорости звука составил ±0.02 м/с, погрешность измерений температуры – не более 0.004°С, а диапазон отклонений результатов вычислений солености в морской воде ±0.03‰ [11]. Таким образом, разработанный новый измерительный модуль SVT, будучи размещенным на дрифтере, является перспективным инструментом для долговременных



Рис. 1. Внешний вид дрифтера-солемера SVT-SSS (вверху слева) и траектории дрейфов дрифтеров SVT-SSS № 3 и № 4 на 02.08.2021.

автономных наблюдений поверхностной солености с высоким временным разрешением.

После завершения лабораторных и натурных испытаний модули SVT были установлены на два автономных дрифтера-солемера SVT-SSS, изготовленных ООО "Марлин-Юг" за счет средств проекта государственного задания. Внешний вид дрифтера-солемера показан на рис. 1 слева вверху. SVT-модули расположены на горизонтах 3 м (SVT-SSS № 3) и 5 м (SVT-SSS № 4). Как видно на рис. 1, изготовленные дрифтеры имеют простейшую конструкцию. Выбранный сознательно упрощенный дизайн позволяет проводить измерения в водных массах с различными термохалинными свойствами, поскольку на дрифтер помимо морских течений воздействует ветер.

Оба дрифтера были запущены 14.04.2021 в восточной части Черного моря. В течение их автономного дрейфа в реальном масштабе времени через систему "Иридиум" с интервалом 1 ч передавались результаты синхронных измерений скорости звука, температуры и рассчитанной по этим параметрам солености в приповерхностном слое моря. Траектории дрейфа буев представлены на рис. 1. Буй SVT-SSS № 4 передавал измерения вплоть до 9.05.2021. Буй SVT-SSS № 3 продолжает проводить измерения более четырех месяцев.

В течение всего времени совместных наблюдений двух буев температура как на глубине 3 м, так и на глубине 5 м демонстрировала линейный рост во времени в силу сезонного прогрева. Отметим, что скорость прогрева на глубине 5 м была несколько меньшей, чем на глубине 3 м. Отклонения значений температуры от линейного тренда представлены на рис. 2а. На рисунке видны синхронные колебания этих отклонений на двух горизонтах, где проводились измерения. На рис. 2б представлена восстановленная соленость воды в течение всего времени совместных наблюдений.

На этом рисунке видно, что колебания солености на двух горизонтах также происходят почти синхронно вплоть до 5 мая. Синхронность колебаний температуры и солености по измерениям на обоих буях показывает, что они все это время находились в водных массах с близкими термохалинными характеристиками. Это позволяет провести оценку точности измерений солености. С этой целью вычислена разность синхронных наблюдений солености на двух глубинах. В среднем соленость на глубине 5 м оказалась выше ее значения на глубине 3 м на 0.04‰. Это указывает на наличие небольшого вертикального градиента солености в верхнем слое моря. Среднеквадратичное отклонение при этом оказалось равным 0.0156%. Предполагая полную однородность водной массы, в которой дрейфовали буи, и независимость ошибок измерений каждого из датчиков, получим оценку точности измерений в



Рис. 2. Отклонения температуры морской воды от линейного тренда (а); изменение солености морской воды (б). Черная линия — на глубине 3 м, синяя линия — на глубине 5 м.



Рис. 3. Наблюденные (черная линия) и восстановленные по данным анализов CMEMS (синяя линия) изменения солености поверхностного слоя вод Черного моря вдоль траектории движения дрифтера SVT-SSS № 3 с середины апреля по начало августа 2021 г.

0.011%. Это значение хорошо соответствует диапазону отклонений результатов вычислений солености в морской воде в $\pm 0.03\%$, полученному на основе предварительных лабораторных и натурных испытаний.

Как отмечалось выше, буй SVT-SSS № 3 продолжает успешную работу более четырех месяцев. Накопленный длинный ряд прямых наблюдений солености поверхностного слоя вод Черного моря позволяет продемонстрировать эффективность предлагаемого измерительного комплекса для повышения качества оперативных морских прогнозов. На рис. 3 приведено изменение солености морской воды по данным измерений дрифтером-солемером в сопоставлении с аналогичными значениями солености морской воды на горизонте 2.5 м, построенными на основе анализов службы морских прогнозов программы "Коперник" (Copernicus Marine Environmental Monitoring Service, CMEMS) [12].

На рис. 3 видно, что общие тенденции изменения солености поверхностного слоя вод Черного моря вдоль траектории дрейфа буя достаточно хорошо соответствуют друг другу. В мае, когда дрифтер находился вблизи центра восточного круговорота, соленость поверхностных вод имеет наибольшие значения. В обоих наборах данных выделяется пересекаемый дрифтером фронтальный раздел со значительным понижением солености. Затем, по мере смещения дрифтера к центру западного круговорота, наблюдается постепенное повышение солености вдоль траектории буя.

Однако следует отметить ряд существенных отклонений анализов СМЕМЅ от наблюдений с дрифтера, возможно, обусловленных качеством воспроизведения влагообмена в метеорологических прогнозах, используемых в качестве граничных условий в модели циркуляции вод Черного моря. Так, соленость вблизи центра восточного круговорота по данным анализов CMEMS оказывается завышенной примерно на 0.3-0.5%, что весьма существенно. Также заметно превышение солености по результатам анализов СМЕМЅ над наблюдениями при продвижении буя к центру западного черноморского круговорота примерно на 0.3‰. На графиках, представленных на рис. 3, видно также, что результаты анализа CMEMS неточно воспроизводят положения выделяющихся по наблюдениям фронтальных разделов, причем отдельные фронты вообще не воспроизводятся. В итоге в этих районах рассчитанная в анализах соленость отличается от наблюденной на несколько десятых промилле. На рис. 3 видно также, что прогностическая модель, используемая в CMEMS, завышает ширину фронтов. Развертывание сети дрифтеров-солемеров предложенной уникальной конструкции, позволяющих проводить долговременные измерения солености морской воды с хорошей достоверностью, позволит посредством ассимиляции избавить морские анализы и прогнозы от подобных ошибок и таким образом значительно повысить их качество.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Государственного задания по теме "Развитие методов и средств оперативной океанологии для исследований изменчивости полей Черного моря" Программы фундаментальных научных исследований президиума РАН № 20 "Новые вызовы климатической системы Земли" и Государственного задания по теме № 0555– 2021–0003 на 2021 г. "Развитие методов оперативной океанологии на основе междисциплинарных исследований процессов формирования и эволюции морской среды и математического моделирования с привлечением данных дистанционных и контактных измерений" (шифр "Оперативная океанология").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pugh D., Holland G. Ocean Observations the Global Ocean Observing System (GOOS) // Troubled Waters: Ocean Science and Governance. Cambridge: CUP. 2010. P. 161–178.
- 2. Le Traon P.Y., Ali A., Alvarez Fanjul E., et al. The Copernicus Marine Environmental Monitoring Service:

Main Scientific Achievements and Future Prospects // Mercator. Ocn. Journal 2017. 56. P. 101. https://doi.org/10.25575/56

- Boutin J., Vergely J.L., Marchand S., et al. New SMOS Sea Surface Salinity with Reduced Systematic Errors and Improved Variability // Remote Sens. Environ. 2018. 214. P. 115–134. https://doi.org/10.1016/j.rse.2018.05.022
- Reverdin G., Morisset S., Boutin J., et al. Validation of Salinity Data from Surface Drifters // Journal of Atmospheric and Oceanic Technology. 2014. V. 31. P. 967– 983.

https://doi.org/10.1175/JTECH-D-13-00158.1

- Hormann V., Centurioni L., Reverdin G. Evaluation of Drifter Salinities in the Subtropical North Atlantic // Journal of Atmospheric and Oceanic Technology. 2015. V. 32. P. 185–192. https://doi.org/10.1175/JTECH-D-14-00179.1
- Centurioni L., Hormann V., Chaet Yi. Sea Surface Salinity Observations with Lagrangian Drifters in the Tropical North Atlantic During SPURS: Circulation, Fluxes, and Comparisons with Remotely Sensed Salinity from Aquarius // Oceanography (Washington D.C.). 2015. V. 28. P. 96–105. https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.08
- Dong S., Volkov D.L., Goni G., et al. Near-surface Salinity and Temperature Structure Observed with Dualsensor Drifters in the Subtropical South Pacific // Journal of Geophysical Research: Oceans. 2017. V. 122. P. 5952–5969.

https://doi.org/10.1002/2017JC012894

- Lovett J.R. Determination of Salinity from Simultaneous Measurements of Sound Velocity, Temperature and Pressure // Limnol. Oceanogr. 1968. 13. P. 557–559. https://doi.org/10.4319/lo.1968.13.3.0557
- Способ определения солености и плотности морской воды. Патент WO 2009014467 А2, опубликован 29.01.2009 г. Доступно на: https://patents.google.com/patent/WO2009014467А2.
- Allen J.T., Keen P.W., Gardiner J., et al. A New Salinity Equation for Sound Speed Instruments Limnol // Oceanogr.: Methods. 2017. V. 15. P. 810–820. https://doi.org/10.1002/lom3.10203
- Толстошеев А.П., Лунев Е.Г., Мотыжев С.В. и др. Модуль оценивания солености морской воды на основе измерений скорости звука // Морской гидрофизический журн. 2021. Т. 37. № 1. С. 132–142. https://doi.org/10.22449/0233-7584-2021-1-132-142
- Copernicus Marine Services, СМЕМS. Доступно по : https://marine.copernicus.eu/ Дата обращения 02.08.2021.

LONG-TERM AUTONOMOUS OBSERVATIONS OF SEA WATER SALINITY IN THE SURFACE LAYER OF THE BLACK SEA

Corresponding Member of the RAS G. K. Korotaev^a, A. P. Tolstosheev^{b,c}, E. G. Lunev^{b,c}, S. V. Motyzhev^{b,c}, V. Z. Dykman^{a,b}, and S. F. Pryakhina^{a,#}

^a Federal Research Center "Marine Hydrophysical Institute of the Russian Academy of Sciences", Sevastopol, Russian Federation ^bJSC "Marlin-Yug", pos. Matveev Kurgan, Matveevo-Kurganskiy region, Russian Federation

^cSevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

#E-mail: odop@mhi-ras.ru

The paper represents the results of pioneering long-term observations of surface layer salinity of the Black Sea by means of two drifters deployed in April 2021. Surface salinity is restored based on data from simultaneous measurements of the sound speed and temperature of seawater, which ensures the preservation of the metro-logical characteristics of the measuring channels under conditions of biological fouling. Analysis of synchronous observations on two buoys allowed us to confirm that the error in calculation of salinity is in the range of $\pm 0.03\%$. The variability of sea surface layer salinity according to one of the drifters from April 14 to August 2, 2021 was compared with the salinity along the trajectory of the drifter, based on the analysis of the marine forecast service of the Copernicus program. The general trends in salinity changes according to observational and analytical data corresponds quite well to each other. At the same time, a number of significant inaccuracies were identified in the analyses of the marine forecast service in the centers of gyres and in the areas of surface fronts were revealed

Keywords: surface salinity, speed of sound, drifter, operational observations, operational marine forecasts

———— ГЕОЭКОЛОГИЯ ——

УДК 546.36 (268.45)

ВЛИЯНИЕ ГАЗОАЭРОЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ РОСТОВСКОЙ АЭС НА РАДИАЦИОННЫЙ ФОН ЮЖНЫХ ВОДОЕМОВ

© 2022 г. Академик РАН Г. Г. Матишов^{1,2,*}, В. В. Польшин¹, Г. В. Ильин², И. С. Усягина²

Поступило 07.12.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принято к публикации 27.12.2021 г.

Анализируется возможное влияние выбросов радиоактивных газоаэрозолей Ростовской АЭС на формирование общего радиоэкологического фона в южном регионе России, в акваториях Азовского, Каспийского морей, Цимлянского водохранилища. Систематизируются материалы публикаций и многолетние данные экспедиционных радиоэкологических наблюдений ММБИ и ЮНЦ в Азово-Донском бассейне. Дается представление об общих закономерностях седиментации искусственных радионуклидов в водоемах региона. Предполагается, что после международного запрета испытаний ядерного оружия в трех средах (1963 г.) и прекращения выбросов Чернобыльской АЭС, относительно стабильный уровень концентрации техногенных радионуклидов в южных морских и пресноводных бассейнах поддерживается, в том числе, постоянными атмосферными выпадениями, включая выпадения газоаэрозольных выбросов Ростовской АЭС. Даются рекомендации по проведению радиоэкологического мониторинга в водоемах региона.

Ключевые слова: инертные радиоактивные газы, водная среда, донные осадки, короткоживущие радиоизотопы, газоаэрозоли, мониторинг

DOI: 10.31857/S2686739722040119

введение

После запрета в 1963 г. испытаний ядерного оружия в высоких слоях атмосферы сохраняется циркуляция радиоактивной "пыли", которая поддерживается в том числе выбросами действующих атомных реакторов [1-3]. В настоящее время в мире эксплуатируется 441 ядерный энергоблок на 190 атомных электростанциях. Вероятно, такое же количество действующих реакторов размещено на судах военного и гражданского флота. При эксплуатации и ремонтных работах на АЭС, атомоходах и прочих ядерных объектах происходит выброс газов и аэрозольных частиц размером менее 50 мкм. В практической работе имеют место неплановые выбросы в атмосферу радиоактивных веществ. Совокупная роль таких выбросов в балансе радиационного загрязнения атмосферы требует постоянного внимания и оценки.

¹Федеральный исследовательский центр

кольского научного центра госсийской акаоемий наук, Мурманск, Россия

**E-mail: matishov_ssc-ras@ssc-ras.ru*

С мая 1986 г. основным источником радиоактивного загрязнения атмосферы стала аварийная Чернобыльская АЭС [1, 3]. В 2011 г. после аварии на АЭС "Фукусима-1" возрос фон атмосферного загрязнения в Северном полушарии [5–7]. На Европейской территории России (ЕТР) выпадения выбросов АЭС фиксировались в конце марта– средине апреля [5]. В Ростовской области средняя годовая концентрация ¹³⁷Cs в воздухе возросла в 20 раз до 29.3 × 10⁷ Бк/м³ [5, 6].

В спектре техногенной радиоактивности основной потенциал загрязнения закономерно связывается с относительно долгоживущими ¹³⁷Cs, 90 Sr. В то же время не менее важна роль короткоживущих изотопов – ¹³⁴Cs, ¹³³Xe, ¹³⁷Xe, ¹³¹I, ¹³²I, ¹³²Те и др. [3-5, 8-10]. Пример атмосферного трансграничного переноса ¹³⁴Сѕ в северном полушарии, после аварий на Чернобыльской АЭС и на АЭС "Фукусима-1", определяет актуальность изучения роли аэрозольных выбросов радионуклидов в наземной и морской среде, биоте. Для южных районов европейской части России более важно изучение влияния выбросов Ростовской АЭС на морские и пресноводные водоемы. Эти выбросы ежегодно варьируются на несколько процентов. В 2018 г. суммарная эмиссия ⁶⁰Co, ¹³¹I, 134 Cs, 137 Cs составляла около 1.6×10^6 Бк, а инертных радиоактивных газов (ИГР) 8.4×10^{13} Бк [9].

[&]quot;Южный научный центр Российской академии наук", Ростов-на-Дону, Россия

²Мурманский морской биологический институт Кольского научного центра Российской академии наук,



Рис. 1. Картосхема отбора донных отложений в 2021 г.

ЦЕЛЬ НАСТОЯЩЕЙ РАБОТЫ

На основе систематизации радиоэкологических материалов, полученных ММБИ и ЮНЦ с 1997 г. в экспедициях по Азово-Донскому бассейну и литературных источников [1-8], представить общую географическую картину седиментации искусственных радионуклидов, динамику их концентрации в донных отложениях южных морей в сравнении с морями Севера России. Базируясь на доступных данных, определить признаки возможного влияния радиоактивных газоаэрозольных выбросов Ростовской АЭС и усовершенствовать методику мониторинга, опираясь на опыт авторов в радиоэкологическом изучении арктических морей в районах атомных объектов на Новой Земле, в губах Кольского залива, в губе Андреева с 1991 г. [2-4, 7, 12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проведено на основе анализа собственных наблюдений в северных и южных морях (более 1 тыс. измерений за период с 1990-х гг. по 2020 г.) и литературных данных. Для оценки специфики местных источников, в 2020 г. образцы донных осадков были отобраны в Цимлянском водохранилище – на удалении 5–8 км от АЭС, в авандельте Дона и взморье Таганрогского залива – на удалении 250 и 300 км, на шельфе Каспия – в 600 км от АЭС (рис. 1). Точки отбора проб расположены вниз по течению Дона и в направлении воздушного переноса инертных газов на Каспий. Анализ ситуации затрудняли, в некоторых случаях, низкие концентрации и фрагментарность распространения загрязнителей. В других случаях возможен недоучет короткоживущих элементов (¹³⁴Cs, ¹²¹I) в связи с продолжительностью ожидания измерений [3, 7].

Гранулометрический состав донных отложений изучался с помощью лазерного анализатора Ласка-ТД (Гост Р 8.777-2011 ГСИ), ускоряющего разделение алевритовой и пелитовой фракций в пробах донных осадков.

Радиометрический анализ проб выполнен в ММБИ. Удельная активность радиоактивных изотопов цезия измерена на спектрометрах γ-излучения "InSpector-2000", рентгеновского и γ-излучения "b13237" ("Caberra", США). Спектры проанализированы с помощью программного обеспечения Genie-2000.

Определение удельной активности 90 Sr в пробах проведено радиохимическим методом, согласно которому активность 90 Sr устанавливается опосредованно, по активности равновесного 90 Y в счетных

образцах. Измерения выполнены на установке LS-6500 ("Beckman Instruments Inc.", США).

Данные по удельной активности ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в донных отложениях приведены в расчете на 1 кг сухой массы осадка.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РОСТОВСКОЙ АЭС

Ростовская атомная станция расположена на берегу Цимлянского водохранилища, в 13 км от Волгодонска (рис. 1). Эксплуатируются четыре энергоблока: № 1 – с 2001 г., № 2 – с 2010 г., № 3 – с 2015 г., № 4 – с 2018 г. Газоаэрозольные выбросы изотопов ⁶⁰Co, ¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁸³Kr, ⁸⁵Kr, ⁸⁷Kr, ⁸⁸Kr, ¹³³Xe, ¹³⁵Xe, ¹³⁸Xe относительно невелики и в 2018 г. составили по элементам от 0.45 до 14.4% от допустимых выбросов [9, 10]. В связи с отсутствием информации о выбросах биофильных элементов ¹⁴С и ³Н возможна недооценка дозы облучения. Основную долю в суммарной активности радионуклидов в аэрозольных выбросах АЭС составляют ¹³¹I и ¹³⁷Cs [5, 9, 13, 14].

Водоем-охладитель Ростовской АЭС площадью 18 км² создан отсечением прибрежного участка Цимлянского водохранилища плотиной с фильтрующей дамбой. Объем сброса в водоем циркуляционной воды из систем обратного водоснабжения составляет 2.0×10^5 м³. В Цимлянское водохранилище радионуклиды из водоема-охладителя попадают путем фильтрации воды через дамбу. Однако в 2018 г. по данным служб Ростовской АЭС, содержание радионуклидов в циркуляционной воде было ниже минимально детектируемой активности [5, 6, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Перед изучением морских водоемов получить представление о влиянии аэрозольных выбросов Ростовской АЭС на природную среду проще всего по доступным для наблюдений и экспериментов наземным экосистемам. Мониторинг содержания радионуклидов в пробах среды и биоты в 30- и 100-км зоне вокруг АЭС проводился службами контроля самой АЭС и Северо-Кавказского УГМС аттестованными средствами контроля: стационарным и передвижным спектрометрами "Гамма-плюс", СКС-07П "Кондор", "DSA-1000", "Canberra", "Quantulus-1220". Изучалась динамика удельной активности техногенных радионуклидов в почвах и сельскохозяйственных растениях. За 18-летний период наблюдений удельная активность ⁹⁰Sr в почве варьировала в пределах 1.1-8.7 Бк/кг, а ¹³⁷Сs - 5.4-18.8 Бк/кг. На контрольных участках солома зерновых и зеленая масса кормовых трав, в среднем, содержали ¹³⁷Сs 0.97–2.0 Бк/кг (при нормативном показателе 400 Бк/кг) [9]. В 30-км зоне уровень загрязнения также относительно низкий. В травах и сельскохозяйственных растениях накапливалось от 0.2–0.3 до 0.5 Бк/кг¹³⁷Сs [6, 7, 10, 11]. Связь этих вариаций концентрации радионуклидов с концентрацией аэрозолей и атмосферных выпадений не была обнаружена, что может быть следствием недостаточности наблюдений.

Содержание радионуклидов в приземном воздухе и в атмосферных выпадениях в зоне наблюдения находилось ниже минимально детектируемой активности. Содержание ¹³⁷Сѕ в почвах прибрежной зоны Цимлянского водохранилища изменялось от 7.5 до 15 Бк/кг, а содержание ⁹⁰Sr – от 1.7 до 7.4 Бк/кг. Специалистами Минатома [5, 6, 9] рассчитано, что накопление ¹³⁷Сѕ в разных продуктах сельского хозяйства лишь на 0.23– 2.4% может быть обусловлено выбросами АЭС. Остальная часть ¹³⁷Сѕ, содержащегося в продуктах, обусловлена глобальными выпадениями.

Таким образом, в настоящее время выбросы радиоактивных материалов Ростовской АЭС не имеют явного влияния на состояние близко расположенных экосистем [6, 11]. При относительно постоянном объеме ежегодных выбросов их влияние может быть размыто вследствие атмосферного переноса аэрозолей на удаленные территории, в том числе на морские акватории.

Ряд обстоятельств повышает потенциальный риск загрязнения воздушной среды, так как на Ростовской АЭС отсутствуют установки пылегазоочистного оборудования [5, 6, 9]. В течение двадцати лет эксплуатации не единожды возникали неплановые газоаэрозольные выбросы. Примером может быть аварийный выброс пара 21.10.2021 г. из-за дефекта оборудования на АЭС (https://www.interfax.ru/russia/798532, дата обращения 21.10.2021). Некоторое количество радиоактивных веществ сбрасывается в момент остановки и запуска атомного реактора с водой, расширяющейся в контуре охлаждения [14]. Специалистами Минатома прогнозируется, что к 2038 г. вклад выбросов АЭС на загрязнение сельскохозяйственной продукции увеличится до 0.61-5.9% [9].

Морские бассейны, кроме Цимлянского водохранилища, удалены от Ростовской АЭС. При радиоактивных выбросах атмосферные выпадения на акваторию этих водоемов зависят от направления ветра, а в долговременном периоде – от стока рек, дренирующих почвы. Выделить влияние газоаэрозольных выбросов в море при штатной работе АЭС возможно лишь при длительных наблюдениях и определении тенденций в динамике концентрации радионуклидов (рис. 2).

В Цимлянском водохранилище, по наблюдениям службы радиационного контроля Ростовской АЭС, в трех контрольных точках вмешательства станции не прослеживается. Концентрация



Рис. 2. Тенденция радиоактивного загрязнения донных отложений Азовского моря (после аварии в Чернобыле).

¹³⁷Сѕ в донных отложениях на этих точках составляла 1–3 Бк/кг, а ⁹⁰Sr – 0.3–1.0 Бк/кг [9]. В то же время отмечен устойчивый рост аэрозольных выбросов в период с 2014 по 2018 гг. В 2018 г. выброс 60 Со увеличился на 9.0 × 10⁵ Бк, 131 I – на 4.7 × 10⁷ Бк, 134 Cs – на 9 × 10⁵ Бк, суммы ИГР – 1.6 × 10¹³ Бк по сравнению с 2017 г. [15]. Очевидно, что аэрозоли рассеиваются в удаленных, в том числе морских районах, создавая зоны локального загрязнения.

В бассейне Азовского моря и Цимлянском водохранилище после 1986 г. в воде и донных отложениях прослеживался радиоизотоп ¹³⁴Cs – индикатор продуктов выброса ЧАЭС [11]. Содержание этого изотопа в воде Азовского моря в 1986 и 1987 г. в среднем составляло 8.5 и 9.2 Бк/м³. В донных отложениях средняя концентрация ¹³⁴Cs в 1987 г. равнялась 22.1 Бк/кг, а в 1988 г. – 14.4 Бк/кг. В Цимлянском водохранилище в 75% проб изотоп ¹³⁴Cs не наблюдался, а в 25% его содержание составляло в среднем 8 Бк/кг. Концентрация ¹³⁷Cs в осадке варьировала от 17 до 62 Бк/кг.

Значительная часть выброса ЧАЭС поступила в Азовское море с воздушными потоками в 1986 г. Еще часть ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ^{239,240}Pu, очевидно, поступила в процессе переотложения и миграции этих веществ по речным системам Приазовья.

Анализ образцов донных отложений Азовского моря в 2019 г. показал вариабельность концентраций ¹³⁷Cs в интервале 10–65 Бк/кг (рис. 1, 2). Короткоживущие изотопы не были обнаружены. Сегодня для Азовского моря менее очевидна роль глобальных атмосферных выпадений, порожденных ядерными испытаниями в 1950–1960-е гг. и чернобыльской аварией.

В 2020 г. в Цимлянском водохранилище пробы донных отложений были отобраны в верховье бассейна и приплотинной части на глубинах от 3-5 м до 17 м. Новейший осадочный чехол (до 1-2 м) представлен на 70% мелкими алевритами (фракция 0.05-0.01 мм). В такого рода осадках, накопившихся после запуска Цимлянской ГЭС, удельная активность ¹³⁷Cs составила 1-6 Бк/кг, а ⁹⁰Sr – до 4 Бк/кг. В самой глубокой впадине, перед плотиной, илы содержат до 17 Бк/кг¹³⁷Сs (рис. 1, табл. 1). В гирле и протоках авандельты Дона на глубинах 1-7 м, в донных осадках, также зафиксированы низкие концентрации 137 Cs (0.2–3 Бк/кг) и 90 Sr (2.5-4 Бк/кг). Однако в прибрежной (0.2-0.3 м) зоне острова Донской в торфянистых отложениях накоплено 20–28 Бк/кг¹³⁷Сs (рис. 2). В кутовой части Таганрогского залива, у Донского взморья (около 250 км от АЭС) на глубинах 3-4 м мелкие алевриты, крупные и средние глинистые илы содержат ¹³⁷Cs 2–12 Бк/кг и ⁹⁰Sr – 0.3–0.7 Бк/кг (рис. 1, 2). На северо-западном шельфе Каспия (глубины от 2 до 31 м) смешанные донные отложения (мелкие алевриты и крупные глинистые илы) содержат меньше ¹³⁷Cs (4-8 Бк/кг) и больше ⁹⁰Sr (0.7-5.0 Бк/кг).

Изучение накоплений ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr последовательно: в грунтах Цимлянского водохранилища, авандельты, кутовой и внешней части Таганрогского залива, — дает возможность связать их с удалением от Ростовской АЭС. Сопряженный анализ гранулометрии и концентрации радиоактивных веществ выявляет важные особенности сорбционной емкости тонкодисперсных (0.01— 0.001 мм) илов.

выводы

Можно констатировать, что с начала 2000-х гг. средняя концентрация ¹³⁷Сѕ и ⁹⁰Sr в бассейне Азовского моря, включая Таганрогский залив и авандельту Дона, слабо снижается. Максимальные концентрации радионуклидов связаны с областью максимальных глубин и накоплением тонкозернистых осадков, а также – с зонами разгрузки поверхностных водотоков. Эти закономерности могут быть объяснены аккумуляцией в морском бассейне постоянных выпадений на территорию водосбора и на акваторию водоема радиоактивных аэрозолей, в том числе – выбросов Ростовской АЭС. В этой части водоема после многократного переотложения аккумулируются мелкие алевриты и глинистые илы, отмечается наибольшая скорость осадконакопления 2–5 см в год. В Цимлянском водохранилище максимальная удельная активность ¹³⁷Cs также наблюдается в наиболее глубокой части водоема, а не в принятых для наблюдений контрольных пунктах. Эта

МАТИШОВ и др.

	Глубина, м	Удельная активность Бк/кг сухой массы		Фракции, %					
№ станции				песок	алеврит		глинистые илы		
					крупный	мелкий	крупные	мелкие	тонкие
		Cs-137	Sr-90	1—0.1 мм	0.1—0.05 мм	0.05—0.01 мм	0.01—0.005 мм	0.005— 0.001 мм	<0.001 мм
1	31.1	8.3 ± 1.3	3.07 ± 0.49	0.25	2.28	48.87	30.31	18.06	0.23
2	10.7	7.0 ± 0.6	5.10 ± 0.29	0.74	6.23	60.31	21.50	11.11	0.11
3	1.9	4.4 ± 0.9	0.66 ± 0.08	8.99	21.52	62.30	6.36	0.89	4.22
4	5.0	4.5 ± 1.7	—	0.06	1.39	39.51	33.74	24.84	0.45
5	3.1	1.1 ± 0.5	0.98 ± 0.19	0.84	6.18	65.14	19.56	8.18	0.09
6	17.3	13.2 ± 1.3	3.88 ± 0.66	2.13	15.22	76.10	5.26	0.44	-
7	11.8	4.7 ± 0.2	2.74 ± 0.58	0.12	4.90	76.11	16.17	2.70	_
8	3.0	2.1 ± 0.2	2.52 ± 0.36	0.57	3.20	40.67	28.42	26.64	0.50
9	болото	19.5 ± 1.9	—	21.67	1.68	43.76	32.53	21.51	0.34
10	7.1	3.0 ± 0.9	3.74 ± 0.71	0.10	1.30	38.79	33.75	25.60	0.46
11	болото	28.3 ± 4.2	1.92 ± 0.32	0.04	0.80	28.78	34.19	35.59	0.59
12	4.5	30.0 ± 4.7	<0.2	0.12	1.18	33.53	31.24	33.04	0.90
13	3	2.5 ± 0.6	0.51 ± 0.04	_	0.37	19.74	31.21	47.10	1.57
14	3.9	2.5 ± 0.5	0.72 ± 0.11	0.25	2.25	48.56	30.52	18.22	0.19
15	4.1	5.9 ± 1.9	1.86 ± 0.31	0.54	3.42	39.34	29.29	27.03	0.39
16	3.6	11.6 ± 0.7	0.32 ± 0.05	0.21	2.03	41.58	28.39	27.09	0.73

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов, гранулометрический состав донных отложений южных водоемов, 2020 гг.

закономерность характерна и для впадин на дне северных морей.

Для совершенствования контроля за регламентными и аварийными газоаэрозольными выбросами Ростовской АЭС требуется организовать регулярный сезонный мониторинг с отбором проб донного осадка и зообентоса в акватории Цимлянского водохранилища, прилегающей к плотине. Следует учитывать следующие физикогеографические факторы:

1. В течение года в Ростовской области господствуют ветры восточных румбов, направленные в сторону Цимлянского водохранилища.

2. При аварийных выбросах радиоактивных газов и аэрозолей необходим отбор проб у плотины водохранилища по учащенной сетке станций.

3. При выпадении загрязнителей из атмосферы на акваторию их перенос будет направлен по течению к плотине водохранилища и к Центральной котловине Азовского моря.

4. Учитывая высокую скорость седиментации в понижениях дна, необходим отбор поверхностных отложений и кернов донного осадка до 2 м с их последующим послойным анализом. Подобная практика применяется в Енисейской и Обской губах, а также в губах Кольского залива [2, 3, 13]. Все вышеизложенное приводит к следующим выводам. Наблюдаемые в последние 50 лет концентрации 137 Cs и 90 Sr являются низкими и не представляют опасности для экосистемы южных водоемов.

Со времени запрета (1963 г.) испытаний в атмосфере и аварийных выбросов Чернобыльской АЭС (1986 г.) уровень радиационного загрязнения среды северных и южных морей России заметно снижался до начала 2000-х годов (рис. 2). Стабилизация радиационного фона в морских бассейнах регионов ЕТР происходит, во многом за счет устойчиво сохраняющихся атмосферных выпадений радионуклидов. Можно предположить, что в XXI в. глобальный радиационный фон в атмосфере поддерживается, в том числе, постоянными поступлениями радионуклидов с газоаэрозольными выбросами атомных станций и других ядерных объектов. Роль указанного источника радиации требует изучения в условиях роста интереса к развитию ядерной энергетики.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Публикация подготовлена в рамках реализации Государственного задания ЮНЦ РАН и гранта РФФИ

№ 19-05-50099, а также в рамках Государственного задания ММБИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Израэль Ю.А.* Антропогенная экология океана. Москва: Гидрометеоиздат. 1989. 527 с.
- Матишов Г.Г., Матишов Д.Г., Щипа Е., Риссанен К. Радионуклиды в экосистеме региона Баренцева и Карского морей. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1994. 237 с.
- 3. *Матишов Г.Г., Матишов Д.Г.* Радиационная экологическая океанология. Апатиты: Изд.-во КНЦ РАН, 2001. 417 с.
- 4. Матишов Г.Г., Матишов Д.Г., Подобедов В.В., Щипа Е., Солецкий Я., Януш В. Радионуклиды на Кольском полуострове, Новой Земле, Земле Франца Иосифа и в Баренцевом море. Препр. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1992. 67 с.
- 5. Бубликова И.А., Березина Е.А., Хандурина Е.С. Анализ влияния ростовской АЭС на содержание ¹³⁷Сs в природных объектах тридцатикилометровой зоны // Глобальная ядерная безопасность. 2014. № 3 (12). С. 5–10.
- Коновалов А.В., Коновалов М.А. Исследование экологической безопасности Ростовской АЭС по выбросам в атмосферный воздух // Труды РГУПС. 2020. 2. С. 50–52.
- Matishov G.G., Ilyin G.V., Usyagina I.S. Main Sources of ¹³⁴Cs in the Barents and Kara Seas (1960–2020) // Doklady Earth Sciences. 2021. № 500 (1). P. 761–765. https://doi.org/10.1134/S1028334X21090142
- 8. Никитин А.И., Катрич И.Ю., Кабанов А.И., Чумичев В.Б., Смагин В.М. Радиоактивное загрязнение Северного Ледовитого океана по результатам наблюдений в 1985–1987 гг. // Атомная энергия. 1991. № 71 (2). С. 169–172.

- Исамов Н.Н., Санжарова Н.И., Нуштаева В.Э., Панов А.В., Кузнецов В.К., Губарева О.С., Алешкина Е.Н., Гешель И.В., Сидорова Е.В., Емлютина Е.С., Фадеев М.Ю., Музалевская И.А., Урсу Н.В. Радиационно-экологический мониторинг в зоне размещения Ростовской АЭС // Мониторинг природных и аграрных экосистем в районах расположения атомных электростанций. Обнинск: Труды ФГБНУ ВНИИРА. 2020. Вып. 3. С. 134–158 с.
- 10. Вакуловский С.М., Никитин А.И., Чумичев В.Б. О загрязнении арктических морей радиоактивными отходами западноевропейских радиохимических заводов // Атомная энергия. 1985. № 58 (6). С. 445–449.
- 11. *Kautsky N*. Distribution and Content of 137+134Cs and 90Sr in the Water of the North Sea During the Years 1982 to 1984 // Deutsche Hydrografische Zeitschrift. 1986. № 39. P. 139–159.
- Rissanen K., Matishov G., Matishov D. Radioactivity Level in Barents, Petshora, Kara, Laptev and White Seas. In: Environmental Radioactivity in the Arctic. P. Strand, A. Cooke (Ed.). Rovaniemi, Finland // Rundels: Finnish Center for Radiation and Nuclear Safety: 1995. P. 208–214.
- 13. Бессонов О.А., Давыдов М.Г., Марескин С.А., Малаева Т.Ю., Страдомская Е.А. Содержание радионуклидов в донных отложениях Цимлянского водохранилища // Атомная энергия. 1994. № 77 (1). С. 48–51.
- 14. Рябинин А.И., Белявская В.Б., Долотова И.С. Техногенные радионуклиды и стронций в Азовском море в 1987–1988 гг. // Труды государственного океанографического института. 1992. № 205. С. 96–105.
- Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2018 году: ежегодник / Под ред. С.М. Вакуловского. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2019. 324 с.

INFLUENCE OF GAS AEROSOL EMISSIONS OF THE ROSTOV NPP ON THE RADIATION BACKGROUND OF SOUTHERN WATERS

Academician of the RAS G. G. Matishov^{*a,b,#*}, V. V. Polshin^{*a*}, G. V. Ilyin^{*b*}, and I. S. Usyagina^{*b*}

^aFederal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation

^bMurmansk Marine Biological Institute, Kola Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Murmansk, Russian Federation [#]E-mail: matishov_ssc-ras@ssc-ras.ru</sup>

The possible influence of emissions of radioactive gas aerosols from the Rostov NPP on the formation of a general radioecological background in the southern region of Russia, in the waters of the Azov, Caspian Seas, and the Tsimlyansk reservoir is analyzed. The materials of publications and long-term data of the expedition radioecological observations of the MMBI and the UNC in the Azov-Don basin are systematized. An idea is given about the general patterns of sedimentation of artificial radionuclides in the reservoirs of the region. It is assumed that after the international ban on nuclear weapons tests in three environments (1963) and the cessation of emissions from the Chernobyl NPP, a relatively stable level of concentration of man-made radionuclides in the southern marine and freshwater basins is maintained, inter alia, by constant atmospheric precipitation, including precipitation of aerosol gas emissions from the Rostov NPP. Recommendations for conducting radioecological monitoring in the reservoirs of the region are given.

Keywords: inert radioactive gases, water environment, bottom sediments, short-lived radioisotopes, gas aerosols, monitoring

———— ГЕОЭКОЛОГИЯ ———

УДК 621.039.7

О ЗАДЕРЖКЕ РАДИОКОЛЛОИДОВ В ПОРОДАХ НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА

© 2022 г. В. И. Мальковский^{1,*}, член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев^{1,**}, А. В. Жариков¹

Поступило 22.11.2021 г. После доработки 28.12.2021 г. Принято к публикации 29.12.2021 г.

В России жидкие высокоактивные отходы (ВАО) перед захоронением отверждаются в стекло натрий-алюмо-(железо)-фосфатного состава. При разогреве из-за тепла радиоактивного распада стекла кристаллизуются, что снижает устойчивость матрицы ВАО при воздействии подземных вод. При этом в раствор переходят коллоидные частицы, способные переносить радионуклиды на большие расстояния. Нами оценена возможность выноса радиоколлоидов из потенциального хранилища ВАО и показано, что более 99% таких частиц будут механически задерживаться во вмещающих породах, представленных гнейсами и гранитогнейсами.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, выщелачивание, радионуклиды, коллоиды, миграция, гнейс, гранитогнейс, проницаемость, задержка **DOI:** 10.31857/S2686739722040107

Отвержденные радиоактивные отходы ядерной энергетики и предыдущей оборонной деятельности предлагается помещать в подземных хранилищах (ПХ). Наиболее сложной задачей является безопасная изоляция высокоактивных отходов, ВАО [1-4] с долгоживущими изотопами актинидов и продуктов деления. ВАО образуются при переработке отработанного ядерного топлива для извлечения U и Pu и представляют азотнокислые концентрированные растворы [5, 6]. Перед захоронением отходы отверждают в составе стеклообразных матриц, в России для этой цели с 1987 г. используются Na-Al-P-композиции. К 2021 г. в 5 печах остекловывания ПО "Маяк" получено 7800 тонн (около 3000 м³) высокоактивного стекла [6]. Это отвечает почти 70% проектной вместимости будущего ПХ [1, 2], которое предполагается разместить в архейских породах Нижнеканского массива Красноярского края. Безопасность захоронения ВАО на требуемый срок обеспечит система инженерных защитных барьеров: стекломатрица, металлические контейнер и чехол, бентонитовый буфер, засыпка из щебня вмещающих пород, цементная облицовка подземных выработок [1-4, 7]. Считается, что даже после разрушения всех искусственных барьеров и выхода радионуклидов из хранилища, их распространению будут препятствовать сорбционные свойства вмещающих пород [7–9]. В этих расчетах предполагалось, что миграция радионуклидов в подземных водах происходит в растворенном виде в форме положительно заряженных ионов. В таком случае минералы обладают высокой способностью к сорбции актинидов, например америция [8]. Подземные воды содержат мельчайшие частицы с размерами от десятков нм до 1 мкм, они сорбируют радионуклиды с образованием псевдоколлоидов [10]. При контакте матрицы с растворами также будут возникать первичные радиоколлоиды, сложенные веществом матрицы [11]. Из-за слабой задержки коллоиды ведут себя подобно нейтральным трассерам и могут мигрировать в геологической среде на большие расстояния [12].

Доля коллоидных частиц возрастает после кристаллизации стекла [13]. Нами оценена задержка первичных коллоидов, образованных при контакте воды и закристаллизованной стекломатрицы, в гранитогнейсах и гнейсах Нижнеканского массива. Это неблагоприятный сценарий, не учитывающий наличия других барьеров – контейнера и бентонитового буфера. Состав стекла, мас. %: 17.3 Na₂O, 14.0 Al₂O₃, 5.5 Fe₂O₃, 51.1 P₂O₅, 1.1 NiO, 2.1 SrO, 2.5 Cs₂O, 2.1 Ce₂O₃, 2.0 Nd₂O₃, 2.3 UO₂, где Na, Al, Fe, P – элементы матрицы, остальные – имитаторы компонентов отходов: Ni и часть Fe – продукты коррозии, Cs и Sr – про-

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии

Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: malkovsky@inbox.ru

^{**}*E*-mail: yudintsevsv@gmail.com



Рис. 1. СЭМ изображение закристаллизованного стекла: поверхность (а-г) и в разрезе (д, е). 1 – Na–Al–Fe-фосфат-1, 2 – Na–Al–Fe-фосфат-2, 3 – Sr–P3Э–U-фосфат, 4 – водный Cs–U-фосфат. Черное – поры. Масштабные метки равны: 100 (д), 50 (а, е), 20 (б), 5 (в) и 2 (г) микрон.

дукты деления, Ln (Се и Nd) – имитаторы трансурановых актинидов (Pu, Am и Cm), а U – введен вместо Np и Pu в их высших степенях окисления (V и VI). Для ускорения кристаллизации стекла и снижения ее температуры с приближением к реальным условиям в хранилище опыты проводили в парах воды с влажностью около 70 отн. % в течение 1-2 сут при 200, 250 и 300°С. После опытов твердые фазы изучали в сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Первые очень слабые изменения стекла наблюдаются при 200°С, при 250°С скорость кристаллизации выросла до 0.05 мм в час, а при 300°С она увеличилась более, чем на порядок. Образец стекла в форме куба с размером ребра 10 мм заместился агрегатом из двух Na-Al-Fe-фосфатов, Sr-Ln-U-фосфата со структурой монацита и водного Cs–U-фосфата, вероятно, со структурой отенита (рис. 1, табл. 1). Их соотношение составляет, в мас. %: 75% Na–Al–Feфосфат-1; 19% Na–Al–Fe-фосфат-2; 5% Sr–Ln– U-фосфат; 1% водный Cs–U-фосфат. Три фазы (или 99% массы образца) безводные и, вероятно, они будут кристаллизоваться при данном составе стекла и в "сухих" условиях. Нагрев образца в отсутствие воды при 300°С не привел к каким-либо изменениям, что указывает на важную каталитическую роль паров воды в ходе процесса кристаллизации.

Исследование выщелачивания закристаллизованных стекломатриц в воде выполняли в квазидинамическом режиме при 90°С. Образец (рис. 1) помещали в Ті-автоклав, заполняли дистиллированной водой и помещали в термостат. Через 1, 3, 10 и 30 сут раствор сливали, в автоклав заливали дистиллированную воду и вновь помещали в термостат. Затем методом ICP-MS определяли со-

МАЛЬКОВСКИЙ и др.

Оксиды,	Na-Al-Fe	-фосфаты	3)*Sr-РЗЭ-U-фосфат	4)* Водный Cs–U-фосфат со структурой отенита (?)	
мас. %	1)*	2)*	со структурой монацита		
Na ₂ O	22.9	14.2	_	2.2	
Al_2O_3	19.2	14.4	2.0	1.8	
P_2O_5	53.1	50.4	32.1	18.8	
Fe ₂ O ₃	4.8	10.1	_	1.3	
NiO	—	7.0	_	_	
SrO	—	2.8	11.5	_	
Cs ₂ O	—	1.1	_	15.7	
Ce ₂ O ₃	—	—	20.6	—	
Nd_2O_3	—	—	17.9	—	
UO ₂	—	—	15.9	—	
UO ₃	—	—	_	60.2	

Таблица 1. Составы фаз в закристаллизованном образце с имитаторами ВАО ($\Sigma = 100\%$)

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас. %). Анализ Cs–U-фосфата рассчитан на безводный состав. Предполагается, что в Cs–U-фосфате уран находится как U(VI), а в фосфате Sr–Ln–U со структурой монацита как U (IV). * – цифры соответствуют номерам фаз на рис. 1.

став раствора — исходного и после фильтрации через мембраны с уменьшающимся диаметром пор: 450, 200, 100 и 25 нанометров (рис. 2а).

В случае растворенной формы содержание элементов в фильтрате не должно меняться. После фильтрования содержание имитаторов актинидов (Ln, U) снижается (рис. 26, 3), поэтому можно заключить, что значительная их часть находится в виде коллоидов (рис. 4). Отметим также, что содержания элементов в исходном (нефильтрованном) растворе из опыта с закристаллизованным образцом возрастают по сравнению с данными для стекла (рис. 3).

Изучение коллоидных частиц [13] в электронном микроскопе высокого разрешения показало, что они имеют состав монацита (рис. 4а), высокоустойчивого в нагретой воде [14]. Их распределение по размеру можно оценить из изменения содержаний элементов в растворе после фильтрации через поры разного диаметра. Основная часть Се и Nd находится в составе частиц размером от 200 до 450 нм. Форма линии для U (рис. 2б) отличается от кривой у Ln, что объясняется его наличием как в фосфате Sr–Ln–U типа монацита, так и в пластинчатых кристаллах фосфата Сs и U (фаза № 4 на рис. 16 и в табл. 1) с лучшей растворимостью.

Для оценки долговременной безопасности подземного хранилища остеклованных ВАО необходимо изучить возможность задержки радиоколлоидов породами, вмещающими ПХ. Подвижность коллоида в подземной среде зависит от скорости течения вод, а возможность его механической задержки определяет поперечное сечение каналов фильтрации, от которого зависят пористость и проницаемость пород. Пористость — это отношение объема поровых и трещинных пустот в образце ко всему его объему, она складывается из двух частей. Первая (эффективная пористость) обусловлена пустотами каналов фильтрации, вторая связана с пустотами, не включенными во флюидопроводящие структуры (слепые и бутылочные поры и трещины). Для оценки механической задержки первичного коллоида важна эффективная пористость, ф, которая для изученных нами пород составляет около 0.003 [2].

Проницаемость (k_w) – это свойство пород пропускать флюид по связанным системам поровых и трещинных пустот, образующим каналы фильтрации. Эту величину определяют в натурных экспериментах, либо в лабораторных условиях на образцах размером до 10 см [15, 16]. Значения k_w в натурных экспериментах часто на 1–3 порядка больше, чем в опытах в лабораториях, так как в них измеряется средняя проницаемость для блока пород, в котором имеются макротрещины. Размеры трещин могут превышать размеры образцов, на которых определяется проницаемость пород в лабораторных условиях. Таким образом, в измерениях проницаемости пород по образцам определяется проницаемость собственно матрицы пород, а в натурных экспериментах – проницаемость этой матрицы с поправкой на крупномасштабные разрывные нарушения, наличие которых увеличивает среднее значение проницаемости блока даже в отсутствие контактов между отдельными трещинами [17]. Механические напряжения в породах, отложение минералов в трещинах и дру-



Рис. 2. Схема анализа (а) и зависимость концентраций урана и РЗЭ-имитаторов актинидов в фильтрате от диаметра пор (б). *С*₀ – их начальная концентрация в растворе до фильтрования.

гие причины приводят к тому, что макротрещины проходят не через весь массив пород, по которому подземные воды движутся от области питания до зоны разгрузки, а образуют систему локальных нарушений протяженностью существенно меньше размеров массива. Подземные воды перетекают между трещинами через ненарушенную породу, поэтому для оценки задержки частиц коллоидов важны результаты измерений проницаемости по образцам.

При лабораторном измерении проницаемости в качестве флюида обычно используются инертные газы, так как они имеют низкие величины динамической вязкости (это позволяет получить в опытах более высокие значения скорости фильтрации и уменьшить длительность измерений), а кроме того, не взаимодействуют с породой в ходе фильтрации. Боковые стенки образца герметизируются, а у торцов (входного и выходного сечений образца) поддерживаются постоянные и отличные значения давления газа p_{in} и p_{out} ($p_{in} > p_{out}$). Величина k определяется по соотношению разности *p*_{in} – *p*_{out} и объему газа, который фильтруется за время эксперимента через образец под действием этой разности давлений. Значения k зависят от давления газа, они удовлетворяют соотношению [16]:

$$k = k_w \left(1 + \frac{b}{p_{\rm av}} \right),$$

где k_w — проницаемость образца для плотного флюида (воды), b — параметр Клинкенберга. Величины k_w и b определяются по результатам измерений газовой проницаемости k образца в зависимости от среднего давления газа $p_{av} = (p_{in} + p_{out})/2$. Недостатком методики является необходимость проведения нескольких опытов при разных p_{av} для исследования одного образца. В работах [16, 18, 19] описан более эффективный прием определения k_w и b в одном эксперименте. Была создана установка, реализующая эту методику, и разработаны программы для обработки результатов опыта, определения значений k_w и b и оценки точности измерения. В качестве фильтрующегося газа используется аргон (кинетический диаметр молекулы равен 0.36 нм). Измерения проводили модифицированным методом затухания импульса [19].

Породы Нижнеканского массива представлены гнейсами и гранитогнейсами с очень низкой водопроницаемостью пород $(10^{-18}-10^{-20} \text{ м}^2)$ [18]. Для оценки степени механической задержки первичных коллоидов определены значения k_w и b на образцах керна скважин с глубины 450–500 м, отвечающей вероятным местам размещения ВАО. Для теоретического анализа движения флюида по каналам фильтрации использована модель Козени-Крамана. Функция плотности вероятности для диаметров поперечного сечения каналов d_c аппроксимировалась логнормальным соотношением

$$f(d_c) = \frac{1}{d_c \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\ln d_c - L_c\right)^2}{2\sigma^2}\right],$$



Рис. 3. Рост концентрации элементов в растворе опыта с закристаллизованным образцом по сравнению с опытом со стеклом (а, цифры – кратность увеличения) и изменение содержаний Се, Nd (б) и U (в) в растворе до и после фильтрования через поры разного диаметра.

где о и L_c – параметры логнормального распределения.

Эти параметры связаны с величинами k_w и b следующими соотношениями

$$2L_c + 6\sigma^2 = \ln(8k_w/\varphi),$$

$$L_c + \frac{7}{2}\sigma^2 = \ln\left(\frac{16}{3\pi\sqrt{2}}\frac{k_BT}{bd^2}\right).$$
(1)

Здесь φ — эффективная пористость пород (0.003), $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, d — кинетический диаметр молекулы аргона, равный 0.36 нм.

С учетом данных о распределении коллоидов по размерам (рис. 2б, 3, 4), массовая доля колло-идных частиц γ , задерживаемых породами, определяется соотношением



Рис. 4. Изображение в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе частиц коллоида из раствора опыта с закристаллизованным образцом Na–Al–P-стекломатрицы: (а) фосфат Sr– P3Э–U, (б) фосфат Na–Al–Fe. Масштабные метки равны 100 нм.

$$\gamma \geq \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_0 - C_1}{C_0} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln D_1 - L_c}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] + \sum_{n=1}^3 \frac{C_n - C_{n+1}}{C_0} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln D_{n+1} - L_c}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] \right\},$$
(2)

 C_n — концентрация Се или Nd в растворе после мембраны с диаметром пор D_n (n = 1, ..., 4).

Система уравнений (1) линейна относительно

 L_c и σ^2 . Из ее решения рассчитана величина γ по формуле (2). Расчеты показали, что в изученных образцах будет механически задерживаться более 99% коллоидной фракции актинидов, появляющейся в растворе после контакта с закристаллизованным Na-Al-P-стеклом. Сечения трещинных каналов фильтрации существенно превышапоперечные размеры поровых каналов ЮТ фильтрации в матрице пород. Если такие трещины, влияющие на эффективную проницаемость массива, не сообщаются между собой, то перетекание вод между ними происходит по ненарушенной матрице пород, а значит оценка степени залержки коллоидов справедлива и в таком случае. Если же часть коллоидов попадет в сеть трещин с высокой водопроводимостью, то снижение концентрации радионуклидов со временем в основном будет зависеть от разбавления потока чистой водой и скорости их распада. Вычисленная степень задержки коллоидов для гнейсов и гранитогнейсов одинакова, поскольку она зависит не от минерального состава, а определяется структурой пор и микротрещин в данных породах, которая обусловлена их напряженным состоянием.

Еще один фактор, снижающий подвижность псевдоколлоидов и первичных коллоидов в породах, — их коагуляция при минерализации подземных вод выше некоторого порога. Для хлоридов Na и Ca эти величины составляют сотые—первые десятые доли моля на литр [20].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Б.С. Никонова и М.С. Никольского за помощь в аналитических исследованиях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИГЕМ РАН. Состав растворов определен в центре коллективного пользования "ИГЕМ РАН – Аналитика".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. The Russian Strategy of Using Crystalline Rock as a Repository for Nuclear Waste // Elements. 2016. V. 12. № 4. P. 253–256.

- Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
- Абалкина И.Л., Большов Л.А., Капырин И.В., Линге И.И., Савельева Е.А., Свительман В.С., Уткин С.С. Обоснование долговременной безопасности захоронения ОЯТ и РАО на 10 000 и более лет: методология и современное состояние. М.: ИБРАЭ РАН, 2019. 40 с.
- Management and Disposal of High-Level Radioactive Waste: Global Progress and Solutions. Paris: OECD NEA, 2020. Report No. 7532. 45 p.
- Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: "Атомэнергоиздат", 2006. 573 с.
- Богатов С.А., Блохин П.А., Уткин С.С., Дорофеев А.Н., Киселев А.И., Козлов П.В., Лукин С.А., Ремизов М.Б., Семенов М.А. Усредненные оценки удельной активности и тепловыделения остеклованных высокоактивных отходов, накопленных на ФГУП "ПО "Маяк" // Вопросы радиационной безопасности. 2021. № 3. С. 3–12.
- 7. *Крючков Д.В., Болдырев К.А.* Принципы комплексного учета процессов эволюции инженерных барьеров безопасности при оценке распространения радионуклидов за пределы объекта // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 106–115.
- Neumann J., Brinkmann H., Britz S., Lützenkirchen J., Bok F, Stockmann M., Brendler V., Stumpf T., Schmidt M. A Comprehensive Study of the Sorption Mechanism and Thermodynamics of f-element Sorption onto Kfeldspar // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. V. 591. P. 490–499.
- Demnitz M., Molodtsov K., Schymura S., Schierz A., Müller K., Jankovsky F., Havlova V., Stumpf T., Schmidt M. Effects of Surface Roughness and Mineralogy on the Sorption of Cm(III) on Crystalline Rock // Journal of Hazardous Materials. 2022. V. 423. 127006.
- Degueldre C., Benedicto A. Colloid Generation During Water Flow Transients // Applied Geochemistry. 2012. V. 27. P. 1220–1225.
- 11. *Ménard O., Advocat T., Ambrosi J.P., Michard A.* Behaviour of Actinides (Th, U, Np and Pu) and Rare Earths (La, Ce and Nd) during Aqueous Leaching of a Nuclear Glass under Geological Disposal Conditions // Applied Geochemistry. 1998. V. 13. Iss. 1. P. 105–126.
- Romanchuk A. Yu., Vlasova I.E., Kalmykov S.N. Speciation of Uranium and Plutonium from Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review // Frontiers in Chemistry. 2020. V. 8. Article 630.
- Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V. Influence of Na-Al-Fe-P Glass Alteration in Hot Non-saturated Vapor on Leaching of Vitrified Radioactive Wastes in Water // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 518. P. 212–218.
- Richard A., Montel J.-M., Leborgne R. Monazite Alteration in H₂O-HCl-NaCl-CaCl₂ Fluids at 150°C and P_{sat}: Implications for Uranium Deposits // Minerals. 2015. V. 5. P. 693–706.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 503 № 2 2022

- Gueguen Y., Gavrilenko P., Le Ravalec M. Scales of Rock Permeability // Surveys in Geophysics. 1996. V. 17. P. 163–245.
- Шмонов В.М., Витовтова В.И., Жариков А.В. Флюидная проницаемость пород земной коры М.: Научный мир, 2002. 216 с.
- 17. *Мальковский В.И., Пэк А.А.* Проницаемость трещинно-пористой среды с регулярной системой параллельных не сообщающихся трещин // Петрология. 1994. № 6. С. 646–652.
- Лаверов Н.П., Петров В.А., Величкин В.И., Полуэктов В.В., Жариков А.В., Насимов Р.М., Дьяур Н.И., Бурмистров А.А., Петрунин Г.И., Попов В.Г., Сибга-

тулин В.Г., Линд Э.Н. Петрофизические свойства гранитоидов Нижнеканского массива: к вопросу о выборе участков для изоляции ВАО и ОЯТ // Гео-экология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2002. № 4. С. 293–310.

- Мальковский В.И., Жариков А.В., Шмонов В.М. Новые методы измерения проницаемости образцов горных пород для однофазного флюида // Физика Земли. 2009. № 2. С. 3–14.
- Kaufhold S., Kaufhold A., Dohrmann R. Comparison of the Critical Coagulation Concentrations of Allophane and Smectites // Colloids Interfaces. 2018. V. 2. Article 12.

ON RETARDATION OF RADIOCOLLOIDS IN ROCKS OF THE NIZHNEKANSKY MASSIF

V. I. Malkovsky^{a,#}, Corresponding Member of the RAS S. V. Yudintsev^{a,##}, and A. V. Zharikov^a

^aInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

E-mail: malkovsky@inbox.ru E-mail: yudintsevsv@gmail.com

In Russia liquid high level nuclear waste (HLW) are solidified into glasses of Na-Al-(Fe)-P composition for disposal. Due to heat of radioactive decay the glasses will crystallize with decrease of their durability in groundwater. Besides, colloidal particles will be formed at the wasteforms contact with solution and can be transported over long distances. We have evaluated the migration ability of colloids in the rocks around potential HLW repository. Conclusion is made that more than 99% of these particles will be retained by the rocks presented by gneisses and granitogneisses.

Keywords: high-level waste, glass waste form, underground water, leaching, radionuclides, colloids, migration, gneiss, granitogneiss, permeability, retardation