СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 12, 2021

Современные представления о геохимии органического вещества и нафтидов мезозойских отложений арктических районов Западной Сибири	
Е. А. Фурсенко, А. И. Бурухина, Н. С. Ким, А. П. Родченко	1077
Базитовые расплавы калиевого и натриевого типа щелочности при формировании вулкана Вультуре, Италия: данные изучения расплавных включений в клинопироксене гаюиновых фоидитов	
Л. И. Панина, А. Т. Исакова, Ф. Стоппа, М. А. Рябуха	1106
Метасоматический эпидот в апоамфиболитовых породах – индикатор тектонических процессов, связанных с эксгумацией пород Беломорского пояса (Петрография, Геохимия)	
Т. Ф. Щербакова, Е. Н. Терехов, Л. Н. Куклей	1123
Плейстоценовые отложения Мексиканского залива	
М. А. Левитан, Т. Н. Гельви, Л. Г. Домарацкая	1136
Динамика биогеохимического состава осадков морской части маргинального фильтра под влиянием стока реки Раздольная (Амурский залив, Японское море)	
Д. М. Поляков	1148
Физико-химическое и термохимическое изучение эттрингита	
Л. П. Огородова, Ю. Д. Гриценко, Д. А. Косова, М. Ф. Вигасина, Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонов, С.К. Дедушенко	1156

ХРОНИКА

История создания журнала "Геохимия" к 65-летию публикации первого номера журнала

Л. Д. Виноградова	1167

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И НАФТИДОВ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ АРКТИЧЕСКИХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 г. Е. А. Фурсенко^{*a*, *b*, *, А. И. Бурухина^{*a*, *b*, **, Н. С. Ким^{*a*, *b*, ***, А. П. Родченко^{*a*, ****}}}}

^аИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, пр. академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: fursenkoea@ipgg.sbras.ru **e-mail: burukhinaai@ipgg.sbras.ru ***e-mail: kimns@ipgg.sbras.ru ****e-mail: rodchenkoap@ipgg.sbras.ru Поступила в редакцию 05.08.2020 г. После доработки 05.11.2020 г. Принята к публикации 22.12.2020 г.

В работе приведен аналитический обзор исследований, в которых обсуждаются вопросы геохимии органического вешества юрско-мелового комплекса арктических районов Запалной Сибири и генетически связанных с ними нефтей, конденсатов и углеводородных газов. Основными нефтематеринскими толшами в этом регионе считают верхнеюрскую баженовскую свиту, олновозрастные гольчихинскую (верхняя часть) и яновстанскую (средняя часть) свиты. В отличие от классической баженовской свиты центральных районов Западной Сибири верхнеюрское нефтематеринское аквагенное органическое вещество (ОВ) арктического региона характеризуется примесью террагенной органики и окисленностью в диагенезе, что отражается на его составе и на составе генетически связанных с ним нефтей и конденсатов. Эти УВ флюиды аккумулированы главным образом в залежах нижнего мела. Нефтематеринскими являются также нижнесреднеюрские обогашенные смешанным высокозрелым органическим веществом зимняя, шараповская, китербютская, лайдинская и малышевская свиты. В Енисей-Хатангском районе и на востоке п-ва Гыдан нефти и конденсаты, генерированные этими толщами, обнаружены в среднеюрских залежах, а на п-ве Ямал и на западе п-ва Гыдан – в юрских и в меловых залежах. Способными к нефтегенерации считают обогашенные аквагенным органическим вешеством глинистые прослои слабоизученных верхнеюрских сиговской и абалакской свит, низы нижнего мела (нижнехетская, шуратовская и ахская свиты). Практически весь юрско-меловой комплекс пород обладает газоматеринскими свойствами. В качестве основных источников углеводородных газов выделяют нижнесреднеюрские отложения, а также верхнеюрские породы с высокозрелым ОВ. Источником изотопно легких сухих газов апт-альб-сеноманских залежей рассматривают террагенное (углистое) ОВ меловых отложений ранних стадий катагенеза. Вопрос о вкладе раннекатагенных газов в газоносность региона является дискуссионным. Очаги нефтегазогенерации арктических районов Западной Сибири локализованы в наиболее погруженных, депрессионных зонах рассматриваемого района и к югу от него. Следует отметить, что значительный объем опубликованных исследований по геохимии ОВ весьма разнороден, соответственно, существует необходимость в детализации геохимических исследований юрско-меловых отложений этого района в целом, и в первую очередь для его наиболее северных участков.

Ключевые слова: п-ов Ямал, п-ов Гыдан, Енисей-Хатангский район, органическая геохимия, органическое вещество, нефть, конденсат, углеводородный газ, нефтегазоматеринская толща, биохемофоссилии, пиролиз, главная зона нефтеобразования, глубинная зона газообразования **DOI:** 10.31857/S0016752521120025

введение

На сегодняшний день в связи с возрастающей интенсификацией освоения месторождений нефти и газа в арктических районах Западной Сибири исследования, направленные на оценку перспектив нефтегазоносности этих районов, являются весьма актуальными. Значительное место в таких исследованиях занимает геохимическое изучение органического вещества (OB), нефтей, газоконденсатов и углеводородных (УВ) газов. Как известно, одним из необходимых условий нефтегазоносности является присутствие в осадочном бассейне нефтегазоматеринских толщ (НГМТ). Способность этих пород к нефтегазогенерации и

ее масштабы определяют в соответствии с современным комплексом геохимических показателей. На начальном этапе катагенеза и в условиях главной зоны нефтеобразования (ГЗН) аквагенный (сапропелевый) фациально-генетический тип ОВ продуцирует, главным образом, нефти, а образование преимущественно газообразных УВ происходит за счет террагенного (гумусового) ОВ на всех этапах катагенеза (Конторович, 1976; Peters et al., 2005). Основными параметрами, по которым реконструируют фациально-генетический тип ОВ, являются изотопный состав углерода и молекулярно-массовое распределение органических соединений-биохемофоссилий в составе битумоидов. Распределение Сорг (% на породу) в породах и количество продуктов, высвобождающихся при термическом воздействии на ОВ пород (пики S₁ (десорбция) и S₂ (крекинг керогена), водородный индекс HI) (Лопатин, Емец, 1987; Peters et al., 2005), используют для оценки масштабов нефтегазообразования. Пиролитический показатель T_{max} , углепетрографическая информация и биомаркерные параметры позволяют определять уровень зрелости ОВ, т.е. их соответствие основным этапам его термокаталитического преобразования: раннекатагенное образование, преимущественно газообразных УВ; нефте- и газогенерация в ГЗН; образование УВ газов за счет термического крекинга ОВ в высокотемпературной глубинной зоне газообразования (ГЗГ). Геохимические характеристики ОВ позволяют определять способность НГМТ к нефтегазогенерации, за которой формируются промышленные счет скопления УВ флюидов. Сопоставление особенностей их состава с геохимией ОВ НГМТ дают возможность выявлять очаги нефтегазогенерации и оценивать ее масштабы.

Рассматриваемый район (рис. 1) охватывает западную часть Енисей-Хатанского региона, п-в Гыдан и Ямал, которые согласно нефтегазогеологическому районированию Западной Сибири и северо-западных районов Восточной Сибири соответствуют одноименным нефтегазоносным областям (НГО) (Конторович и др., 1994а, 1994б). На северо-западе Ямальская НГО граничит с Южно-Карской преимущественно газоносной областью. В южной части рассматриваемый район охватывает северные окраины (с запада на восток) Надым-Пурской и Пур-Тазовской НГО. В Западной Сибири, включая ее арктические районы, нефтегазоносными являются юрско-меловые отложения, которые характеризуются благоприятным чередованием проницаемых толщ и флюидоупоров. В этом возрастном диапазоне выделяют нижне-среднеюрский (1300-2400 м, до 500 м над выступами фундамента), верхнеюрский (до 200 м на п-ве Ямал; до 950 м на п-ве Гыдан; 750-1300 м в Енисей-Хатангском районе), ниженемеловые берриас-аптский (700–1250 м на п-ве Ямал; 1250-1400 м на п-ве Гыдан; 200-3500 м в ЕнисейХатангском районе) и апт-альб-сноманский (до 1000 м на п-ве Ямал; 650–1500 м на п-ве Гыдан; 300-1000 м в Енисей-Хатангском районе) нефтегазоносные комплексы (Конторович и др., 1994а, 1994б; Скоробогатов и др., 2003; Решение..., 2004; Скоробогатов, Строганов, 2006). Юрско-меловые нефтегазоносные отложения залегают на вулканогенно-осадочных и терригенных породах триаса и палеозоя, и перекрываются непроницаемыми морскими глинами верхнего мела. Общая мощность осадочного плитного комплекса изменяется от 500 м на выступах фундамента и зонах поднятий до 10-12 км на погруженных участках (Конторович и др., 1975; Скоробогатов и др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ступакова и др., 2014). В отличие от центральных районов арктическая часть Западной Сибири является зоной преимущественного газонакопления (Конторович и др., 1994а, 1994б; Казаненков и др., 2014). Жидкие нафтиды обнаружены, главным образом, в виде газоконденсатных оторочек газовых залежей или как самостоятельные газоконденсатные скопления, намного реже встречаются нефтяные оторочки газоконденсатных и газовых залежей, самостоятельные нефтяные залежи. В рассматриваемом районе месторождения с крупными нефтяными залежами локализованы в основном в его юго-восточной части (Ванкорское, Сузунское, Находкинское и Мессояхские месторождения) (рис. 1) (Клещев, Шеин, 2010). В Ямальской и Гыданской НГО в отложениях нижнего мела встречаются единичные самостоятельные нефтяные залежи (Западно-Тамбейское, Геофизическое, Новопортовское, Ростовцевское, Утреннее (Салмановское) месторождения) (Клещев, Шеин, 2010). В нижнесреднеюрских породах открыты залежи газов и газоконденсатов, главным образом, на п-ве Ямал. На Бованенковском и Новопортовском месторождениях УВ залежи обнаружены на всех стратиграфических уровнях мезозойского нефтегазоносного комплекса.

НЕФТЕГАЗОГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Согласно принятой стратиграфической схеме мезозоя Западной Сибири на п-ве Ямал в объеме нижнего триаса выделяют вулканогенно-осадочную тиутейскую серию, сложенную известняками, мергелями, углистыми аргиллитами, базальтами (Казаков и др., 2002; Решение..., 2004). Восточнее, в Енисей-Хатангском районе и на п-ве Гыдан этот возрастной диапазон характеризует преимущественно вулканогенная красноселькупская серия. Вулканогенно-осадочные образования нижнего триаса перекрываются терригенной тампейской серией, в том числе угленосными породами среднего и верхнего триаса. При этом, согласно (Казаков и др., 2002; Решение..., 2004), с запада





на восток условия седиментации изменяются от континентальных до прибрежно-морских. В работе (Скоробогатов, Строганов, 2006) отмечается, что в Енисей-Хатангском районе триас может быть представлен значительным объемом пород морских фаций. Особенности геохимии ОВ триаса в арктических районах не изучались, т.к. эти толщи вскрыты единичными скважинами. Преимущественно континентальные и прибрежноморские условия формирования, наличие углистых остатков и прослоев, указывают, что возможно обогащенные террагенным ОВ породы этого возраста могли быть газоматеринскими. Единичные замеры отражательной способности витринита, установленные региональные закономерности изменения катагенеза ОВ и его глубинная зональность позволили А.Н. Фомину (2011) определить, что зрелость ОВ триаса арктических районов соответствует, главным образом, апокатагенезу. Таким образом, имеющиеся свидетельства присутствия в триасе рассматриваемого района террагенного ОВ и его высокая катагенетическая преобразованность не позволяют высоко оценивать его нефтегазогенерационные свойства.

НЕФТЕГАЗОГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

На триасовых осадочных породах плитного комплекса и палеозойском фундаменте залегают юрские отложения. Нижнесреднеюрский разрез арктических районов начинается с мощной толщи песчаников с подчиненными прослоями алевролитов и глин *зимней* свиты (J_{1h-p}, до 600 м) (рис. 2) (Решение..., 2004; Казаненков и др., 2014). Далее, снизу вверх по разрезу, выделяют последовательно чередующиеся преимущественно глинистые (левинская (J_{1p}, 10-80 м), китербютская (J_{1t}, 40-60 м), лайдинская (J_{2a}, 45-100 м), леонтьевская (J_{2b}, 75-475 м)) и песчаные (шараповская (J_{1p} , 100–200 м), надояхская (J_{1t} , 185–300 м), вымская (J_{2b} , 70–250 м), малышевская (J_{2bt} , 200– 300 м)) свиты. На п-ве Ямал на песчаниках малышевской свиты залегают аргиллиты абалакской (J_{2bt} – J_{3v}, 10–40 м) или нурминской (J_{2bt} – J_{3v}, 50– 100 м), выше по разрезу, баженовской $(J_{3v} - K_{1b})$, 7-90 м) свит (рис. 2). В крайних южной и юго-западной частях полуострова в объеме келловея-верхней юры выделяют глинистую даниловскую свиту (до 120 м). На п-ве Гыдан и на северозападе Енисей-Хатангского района келловейверхнеюрский разрез представлен гольчихинской свитой ($J_{2bt} - K_{1b}$, до 950 м) (рис. 2), сложенной аргиллитами с прослоями алевролитов и песчаников. В юго-западной части рассматриваемого района, объем верхнего бата-келловея характеризует глинистая *точинская* свита $(J_{2bt} - J_{2k}, 25-200 \text{ м})$ с подстилающей ее пахомовской песчаной пачкой.

Выше по разрезу залегают преимущественно песчаники *сиговской* свиты (J_{2k} – J_{3km}, 40–400 м), которая перекрывается глинами яновстанской свиты $(J_{3km} - K_{1b}, \text{до 700 м})$. По всему юрскому разрезу наблюдается чередование пород разного литотипа, которое объясняют эвстатическими колебаниями уровня моря: формирование преимущественно песчаных проницаемых толщ соответствует прибрежно-морским и континентальным (на периферии бассейна, например, на юго-западе п-ва Ямал) условиям осадконакопления, а глинистых слабопроницаемых отложений преимущественно морским условиям максимумов трансгрессивных этапов развития бассейна седиментации (Конторович и др., 1975; Решение..., 2004; Никитенко, 2009; Конторович и др., 2013а). Мощности юрских отложений значительно различаются: увеличиваются в зонах тектонического опускания и резко уменьшаются в зонах поднятий (Конторович и др., 1994а, 1994б; Решение..., 2004; Строганов, Скоробогатов, 2006).

Нижнеюрские отложения и лайдинская свита (J_{2a}) северных и арктических районов Западной Сибири геохимическими исследованиями охарактеризованы довольно скудно (табл. 1). Средние содержания Соорг в аргиллитах и алевритистых аргиллитах этого возрастного диапазона составляют 0.8–1.9% на породу, при этом доля образцов с C_{opr} ниже 1% варьирует от 32 до 65% (Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Гурари и др., 2005; Конторович и др., 2013а; Ким, Родченко, 2013). Породы, расположенные в наиболее погруженных участках, находятся в глубинной зоне газообразования. В зимней, шараповской и китербютской свитах в составе ОВ отмечается значительная доля аквагенной составляющей (Конторович и др., 2013а; Ульянов 2011; Бостриков, Ларичев, 2016; Афанасенков и др., 2018). Однако для них установлены низкие значения водородного индекса НІ (<200 мг УВ/г С_{орг}) (табл. 1), что обу-словлено существенной реализацией генерационного потенциала за счет высокой катагенетической преобразованности ОВ.

Породы средней юры на территории п-ова Ямал и Гыдан обогащены (в среднем по свитам С_{орг} 1.8–3.8% на породу) (табл. 1) преимущественно террагенным OB, связанным с высшей наземной растительностью, или OB смешанного генезиса. Однако в каждой из этих свит наблюдаются прослои аргиллитов, где по распределению УВ-биомаркеров (стераны и трицикланы) диагностировано преобладание аквагенного OB (Конторович и др., 2013а; Скоробогатов и др., 2003; Чахмахчев и др., 1995). Аквагенный тип исходного OB подтверждается изотопным составом углерода малышевского и вымского битумоидов из скв. Бованенковская-116 (–29.5...–26.5‰) (Лопатин и др., 1992). В работе (Лопатин и др., 1987) на примере Бованенковской площади пока-



ГЕОХИМИЯ

том 66

№ 12

2021



в Западной Сибири	Ссылки	Лопатин и др., 1987, 1992; Чахмахчев и др., 1995; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ульянов, 2011; Ступа- кова и др., 2014; Дешин и др., 2017; Дешин, Бурштейн, 2018; Конторович и др., 2018, 2019; Samoilenko et al., 2019	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016; Шад- рина и др., 2018; Афана- сенков и др., 2019; Горладзе и др., 2019; Никитенко и др., 2020
ложений арктических районо	Геохимическая интерпретация	Аквагенный геногип ОВ в прослоях с примесью терра- генного. Катагенез на уровне МК ₂ – МК ₃ (ГЗН, в погружен- ных участках завершающая стадия нефтеобразования)	Обогащенная аквагенным ОВ верхняя часть свиты имеет высокий нефтегенерационный потенциал; накопление этой толщи происходило в слабо- восстановительных условиях, уровень эрелости соответ- ствует ГЗН. Нижняя часть свиты обога- цена окисленным терраген- ным ОВ, находится в конце ГЗН, а в погруженных райо- нах в ГЗГ
еского вещества юрских от	соотношения УВ состава	$\begin{split} \Pi p/\Phi^{r} 2.6; \ crepahdi \\ C_{29}/C_{27} 0.6; \ CPI 1.1; \\ \Gamma C_{30}/(\Gamma C_{30} + M C_{30}) 0.9; \\ Ts/Tm 0.5 \\ crepahd C_{29}; \\ crepahd C_{29}; \\ 20S/(20S + 20R) 0.51, \\ \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) 0.48 \\ \Gamma C_{31}; 22S/(22S + 22R) 0.6 \\ MPI 0.7; \ MPR 0.8; \\ TAC_{20}/(TAC_{20} + TAC_{28}) 0.7 \end{split}$	B.4.: $\Pi p/\Phi r$ 1.9–3.6; cre- pahls $C_{29}/C_{27} \sim 1$; $\Gamma_{TC} < 1$; $\Gamma r C_{35}/C_{34} 0.4-0.7$ H.4.: $\Pi p/\Phi r$ 3.5-4.7; cre- pahls $C_{29}/C_{27} \gg 1$; $\Gamma_{TC} \gg 1$; $\Gamma r C_{35}/C_{34} 0.4-0.5$ $\Pi polywin repooninga(n-B Γbillah): \Pi p/\Phi r 1.3–1.5 (CAB), 0.8–0.9 (kepo-rehls); crepahlsC_{29}/C_{27} \sim 1$
аметры аметры	δ ¹³ C _{opr} , %ο		В.ч. —31—30; Н.ч. —25—24
ный потенциал и геоу Пар	данные пиролиза: HI, T _{max}	НІ 147–305 до >500 мг УВ/г С _{орг} 7 _{max} 440–460 °C	НІ 35-194 до 400 мг УВ/ г С _{орг} в верхней части Т _{тах} 429—449 до 460— 488°С в нижней части
газогенерацион	С _{орг} , % на породу	0.8-7.0 увеличивается к С и С-3	В среднем 0.24–1.80 до 7 (п-в Гьидан); 0.5–5.0 до 10 (ЕХР); В.ч. обога- шена по срав- нению с Н.ч. (исключая прослои с углефициро- ванным детри- том – до 10%)
Таблица 1. Нефте Возраст	вмещающих отложений (свита)	Ј ₃ , (баженовская)	Ј ₃ (гольчихин- ская)

1082

ФУРСЕНКО и др.

	Ссылки	Филипцов и др., 1998, 2006; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 2009а, 2011; Ким, Род- ченко, 2013; Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2019	Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гон- чаров др., 2011; Ким, Родченко, 2013; Род- ченко, 2016; Афанасен- ков и др., 2019
	Геохимическая интерпретация	Обогащенная аквагенным OB пачка с превосходным нефте- генерационным потенциалом локализована в средней части свиты; накопление этой толщи происходило в восстанови- тельных условиях (но в мень- шей мере по сравнению с ба- женовской свитой); уровень зрелости в погруженных час- тях рассматриваемого района соответствует ГЗН; в районе Ванкорского месторождения OB не вступило в активную генерацию нефти	Террагенный генотип OB, невысокий газогенерацион- ный потенциал, невысоким нефтегенерационный потен- циалом могут обладать аква- генные прослои сиговской свиты; уровень зрелости соответствует ГЗН. Повышенные С _{орг} характерны для прослоев, обогащенных обугленным растительным детритом
	соотношения УВ состава	Для С. ч.: Пр/Фт 1.8–2.6; стераны С $_{29}/C_{27}$ 1.0–1.1; I_{TC} 0.6; CPI \approx 1 (до \gg 1); Ts/Tm 0.0–5.0 стераны C_{29} : 20S/(20S+20R) 0.1–0.6, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 0.5–0.8; 4–/1-МДБТ 0.9–9.5; TA(1)/TA(1+11) 9–62	Сиговская св. Пр/ Φ т > 2, стераны C_{29}/C_{27} > 1, Гг C_{35}/C_{34} 0.4—0.8
аметры	δ ¹³ C _{opr} , %ο	В.ч. –32–31; Н.ч. ~ –25	Сиговская св. -3025; точинская св. -2623;
Па	данные пиролиза: HI, T _{max}	НІ 115–135 (В.ч.), до 400–500 мг УВ/г С _{орг} (С.ч.) <i>Т</i> _{max} 433–448°С (повышается с глуби- ной)	Сиговская св. НІ 60–160 мг УВ/г С _{орг} Т _{тах} 430–460°С; точинская св. НІ 65–170 мг УВ/г С _{орг} Т _{тах} 433–447°С
	С _{орг} , % на породу	В среднем 0.7–1.6 до 5–6 (в С.ч.) и 2–3 (в Н.ч.)	В среднем сиговская св. 0.6-2.9; точин- ская св. 1.2-2.7
Возраст	вмещающих отложений (свита)	J ₃ (яновстанская)	Ј _{зкт-о} (сиговская, точинская)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12

2021

		Ссылки	Лопатин и др., 1987; 1992; Скоробогатов и др., 2003; Гурари и др., 2005; Попов, Исаев, 2011; Ульянов, 2011; Конторо- вич и др., 2013а, 2013б; Дешин и др., 2013; Дешин, Бурштейн, 2018; Афанасенков и др., 2018	Филипцов и др., 1998; 2006; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013	Чахмахчев и др., 1995; Гурари и др, 2005; Улья- нов, 2011; Бостриков, Ларичев, 2016; Афана- сенков и др., 2018; Собо- лева и др., 2019	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ким, Родченко, 2013
		Геохимическая интерпретация	Террагенный и смешанный генотип ОВ с прослоями, обо- гащенными аквагенным ОВ. Высокий, прослоями превос- ходный нефтегазогенерацион- ный потенциал. Катагенез на уровне МК ₂ , завершающая стадия нефтеобразования, в погруженных участках – начало ГЗГ. На юге п-ва Ямал наименее зрелое ОВ	Террагенный и аквагенный генотип OB, превосходный нефтегазогенерационный потенциал обогащенных OB прослоев. В погруженных участках генерационный потенциал реализован	Террагенный и смешанный генотип ОВ, частично реали- зованный газо- и нефтегазоге- нерационный потенциал. Уровень катагенеза увеличива- ется к северу от МК ₁ (Ново- портовское месторождение) до МК ₃ (Харасавейское место- рождение)	Террагенный и смешанный генотип OB, невысокий, частично реализованный пре- имущественно газогенерацион- ный потенциал
		соотношения УВ состава	Пр/Фт 1.5-4.0, стераны C_{29}/C_{27} 1.6-1.7; СРI \approx 1; Ts/Tm 0.9-1.7	$\Pi p/\Phi r$ 3—5, стераны C ₂₉ /C ₂₇ > 1, $I_{TC} > 1$	$\label{eq:2} \begin{split} \Pi p / \Phi r &> 2; \ crepath I \\ C_{29} / C_{27} \ 0.7 \ CPI \ 1.1; \ Ts / Tm \\ 0.9; \\ crepath I \ C_{29}; \\ crepath C_{29}; \\ 20S / (20S + 20R) \ 0.5; \\ \beta \beta / (\beta \beta + \alpha \alpha) \ 0.5; \\ MPI \ 0.8; \ MPR \ 1; \\ TAC_{20} / (TAC_{20} + TAC_{28}) \\ 0.9 \end{split}$	Щ/Н
	аметры	$\delta^{13}C_{opr},$ %0	Ψ/Н	—2723 (один анализ —31)	Щ/Н	-2724
	Пар	данные пиролиза: HI, T _{max}	HI, главным образом <180 мг УВ/г С _{орг} в богатых С _{орг} про- слоях ≫200 Т _{тах} 440–480 °С, на юге п-ва Ямал 424– 430 °С	HI 36–371 Mr VB/r C _{opr} T _{max} 435–460°C	HI < 220 Mr YB/r C _{opr} T _{max} 430–475°C	HI 46–139 Mr YB/r C _{opr} T _{max} 442–468 °C
олжение		С _{орг} , % на породу	0.5—9.5, увели- чивается к С-3, в среднем 2.5— 3.5	В среднем 0.7-3.0 до 60 и более в У	0.5-3.0	В среднем 1.2–1.5 до 2 в Арг.
Таблица 1. Проде	Возраст	вмещающих отложений (свита)	Ј _{2bt} (малышев- ская, п-ва Ямал и Гыдан)	J _{2bt} (малышев- ская, EXP)	Ј ₂ ь (леонтьевская, п-ва Ямал и Гьдан)	J _{2b} (леонтьевская, ЕХР)

1084

ФУРСЕНКО и др.

	Ссылки	Лопатин и др., 1987;	Скоробогатов и др.,	2003; Гурари и др. 2005;	Афанасенков и др., 2018;	Шадрина и др., 2018					Филипцов и др., 1998;	Болдушевская, 2001;	Ким, Родченко, 2013			Ульянов, 2011; Бостри-	ков, Ларичев, 2016;	Соболева и др., 2019					Конторович и др., 19946;	Филипцов и др., 1998;	Болдушевская, 2001;	Ким, Родченко, 2013			Скоробогатов и др.,	2003; Гурари и др., 2005;	Ульянов, 2011						
	Геохимическая интерпретация	Смешанный и террагенный	генотип ОВ, невысокий,	частично реализованный пре-	имущественно газогенерацион-	ный потенциал. На севере п-ва	Ямал (скв. Харасавейская-103)	преобладание аквагенного ОВ	с реализованным нефтегазоге-	нерационным потенциалом	Террагенный и смешанный	генотип ОВ, невысокий,	частично реализованный, пре-	имущественно газогенерацион-	ный потенциал	Террагенный и смешанный	генотип ОВ, невысокий нефте-	газогенерационный потен-	циал. Катагенез на уровне	MK ₂₋₃ , завершающая стадия	нефтегенерации, в погру-	женных зонах – ГЗГ	Террагенный генотип ОВ.	Генерационный потенциал	пород в значительной мере	реализован, катагенез на	уровне МК ₂ , в погруженных	зонах до МК ₃	Смешанный геногип ОВ с	преобладанием террагенного	ОВ. Катагенез на уровне завер-	шающей стадии нефтегенера-	ции. На севере п-ва Ямал (скв.	Харасавейская-103) преобла-	дание аквагенного ОВ с реали-	зованным нефтегазогене-	рационным потенциалом
	соотношения УВ состава	Пр/Фт 1.3; стераны	$C_{29}/C_{27} 1.2; CPI \approx 1; Ts/Tm$	0.6 (скв. Харасавейская-	103)						∏/н					Пр/Фт 1.3—1.9							Стераны $C_{29}/C_{27} > 1.74;$	$I_{TC} \gg 1$					Пр/Фг 1.4; стераны	C_{29}/C_{27} 1.2; CPI \approx 1; Ts/Tm	0.8 (скв. Харасавейская-	103)					
раметры	δ ¹³ C _{opr} , %ο	Π/Н									-2923					Π/Д							-2725						Π/Н								
Πaj	данные пиролиза: HI, T _{max}	$HI < 240 \text{ mr } YB/r \text{ C}_{onr}$	$T_{\rm max}$ 451–510°C								$HI < 150 \text{ Mr VB/r C}_{opr}$	при $T_{\rm max} > 460^{\circ} {\rm C}$	до 350 Mr УВ/г Солг В	стабозъелых породах	water de la comparación de la	$HI < 240 \text{ Mr} \text{ VB/r} \text{ C}_{\text{opr}}$	$T_{\rm max}$ 445–500°C						HI 50-110 (редко до	180) MT $VB/\Gamma C_{opr}$	$T_{\rm max}$ 450–455°C				HI 20 Mr VB/r C _{opr}	$T_{\rm max} 536^{\circ} {\rm C}$	(скв. Харасавейская-	103)					
	С _{орг} , % на породу	1.6—9.3, в сред-	нем 3.8								В среднем 0.6-	2.7				0.5-2.4, в сред-	нем 1.5—1.9						В среднем 1.4						0.7-1.9, в сред-	нем 1.7							
Возраст	вмещающих отложений (свита)	J _{2b} (вымская,	п-ва Ямал и	Гыдан)							J _{2b} (вымская,	EXP)	~			J _{2a} (лайдинская,	п-ва Ямал и	Гыдан)					J ₁ (включая лай-	динскую, ЕХР)					J _{lt} (надояхская,	п-ва Ямал и	Гыдан)						

Таблица 1. Продолжение

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12

2021

	I Ссылки		Конторович и др., 1994а; Гурари и др., 2005; Улья- нов, 2011; Бостриков, Ларичев, 2016; Афана- з сенков и др., 2018; Собо- лева и др., 2019	- Скоробогатов и др., 2005; Гурари и др., 2005; - Ульянов, 2011	Гурари и др., 2005; Улья- н нов., 2011; Бостриков, Ларичев, 2016; Соболева и др., 2019	Гурари и др., 2005; Кон- торович и др., 2013а	 средняя часть; В.ч. – верх- (ы); М – моретан(ы); ТАС – вешества, высвобождающе- а УВ в пиролитическом пике 24, 26, 28, 30, 32)]; Т8/Тт – 18α- 21/ТАС (СС2₀₋₂₁ + УС2₆₋₂₈); эн/Х(фенантрен + метилфе- 1)/Х(дибензтиофен + метил- нной в работе (Конторович,
	Геохимическая интерпретация	4	Смешанный генотип ОВ со значительной долей акваген- ного ОВ. Реализованный потенци- тегазогенерационный потенци- ал. Катагенез на уровне МК ₂ , в погруженных зонах до МК ₃ (главным образом ГЗГ)	Смещанный генотип ОВ, про- слоями с преобладанием аква- генной составляющей (скв. В. Бованенковская-11). Нефтеге- нерационный потенциал исчерпан. Невысокий пре- имущественно газогенерацион- ный потенциал. Катагенез на уровне МК ₂₋₃ (главным обра- зом ГЗГ)	Террагенный генотип ОВ. Невысокий газогенерационный потенциал. Катагенез на уровне МК ₃ (ГЗГ)	Смешанный генотип ОВ со значительной долей акваген- ного ОВ. Нефтегенерационный потенциал исчерпан. Катаге- нез на уровне МК ₃ (ГЗГ)	угли; Н.ч. – нижняя часть; С.ч. ы; Г – гопан(ы), Гг – гомогопан и индекс, отношение количества апература максимального выход аны C_{25} , 27 , 29 , 31 , $33/\Sigma$ н-алканы C 26 ; TA(1)/TA(1+11) – TAC ΣC_{20-3} антрен; QH = 2-метилфенантрены (фенантрен + метилфенантрены а coorветствуют шкале, приведе
	ţ	соотношения УВ состава	Н/Д	Пр/Фт 1.0–1.6; стераны C_{29}/ C_{27} 1.0–1.2; СРІ \approx 1; Ts/ Tm 1.1–1.2 (скв. B Бованенковская-11)	Максимум распределения н-алканов на С ₂₁₋₂₃	Н/Д	ИЛЛИТЫ; А. – алевролиты; У. – образования; Дг – диагопан(ь – hydrogen index (водородный инию С _{орг} в пробе); T_{max} – тем ины С _{26, 28, 30, 33, 34}) + (Σ н-алих ны С _{19–20} / Σ трицикланы С ₂₃ . МРR = 2-метил/1-метилфен дибензтиофены); $\Phi/ДБТ = \Sigma$ ренантрен). Стадии катагенез
	amerphi	δ ^{1,2} C _{opr} , %οο	-2826	Д/Н	Д/Н	Д/Н	ийон; Арг. – арги инная зона газоо е вешества; НІ - ик S ₂) к содержа 29, зі, зз/Σн-алка 2 × Σтрицикла лдибензтиофен; гиофен + метил етил + 1-метил
I	11аг данные пиролиза:	HI, $T_{\rm max}$	HI 50–180 Mr VB/r C _{opr} T _{max} 445–470 °C	HI < 60 Mr YB/r C _{opr} T _{max} до 480 °C	HI 30–100 Mr VB/r C _{opr} T _{max} 455–480 °C	Д/Н	– Енисей-Хатангский рі образования; ГЗГ – глуб смолисто-асфальтеновы гена (пиролитический п $1,5 \times [(\Sigma_H-алканы C_{25}, 27,30-трисноргопан; I_{TC} =4ДБГ – 4-метил/1-метибензотиофен)/\Sigma(дибенз;$
	Conr. %	на породу	0.4–5.2, в сред- нем 1.7	0.3—1.6, в сред- нем 1.3	0.2–1.5, в сред- нем 1.1	0.3—1.7, в сред- нем 1.3	нет данных; ЕХР авная зона нефтек тероиды; САВ – эм крекинге керо H/ фитан; CPI = 0 эгопан/17 α -22,29, эгопан/17 α -22,29 (2-+ 3-метилди PI = (3-метил + 2
	Возраст вмещающих	отложений (свита)	Ј ₁₁ (китербіот- ская, п-в Ямал и Гыдан)	Ј _{ір} (шараповская, п-в Ямал и Гыдан)	Ј _{ір} (левинская, п-в Ямал)	Ј _{ір} (зимняя, п-в Ямал)	Примечания. н/д – ния часть, ГЗН – гли триароматические с гося при термически \$2, Пр/Фт – пристаи 22,29,30-триснорнес ТАСИ = (ТАС С21– нантрены); ДБТИ = дибензтиофены); М 1976: Фомин. 2011).

1086

Таблица 1. Окончание

ГЕОХИМИЯ

том 66

№ 12 2021

зано, что аргиллиты малышевской и вымской свит с повышенными НІ (175-285 мг УВ/г Сорг, кероген II типа) обладают достаточно высоким нефтегенерационным потенциалом. Уровень их зрелости (МК₂) оптимален для его реализации, что, по мнению авторов, привело к аккумуляции жилких УВ в близлежащих песчаных пластах. Кроме жидких УВ, среднеюрские отложения, особенно в наиболее погруженных частях рассматриваемого района, где достигли ГЗГ, генерировали значительные количества УВ газов. В Енисей-Хатангском районе в среднеюрских вымской и леонтьевской свитах содержания Сорг и значения параметра HI находятся примерно на том же уровне, что и для нижнеюрских отложений (табл. 1). Однако для пород вымской свиты с низким катагенезом ОВ, приуроченных к бортам поднятий, значения НІ могут достигать 350 мг УВ/г Сорг (Ким, Родченко, 2013), что вместе с данными по легкому изотопному составу Сорг позволяет предполагать не только террагенный, но и смешанный генотип ОВ этих толщ. В обогащенных ОВ прослоях малышевской свиты (J_{2bt}) С_{орг} в среднем составляет 2-3% на породу (Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013). Повышенные содержания Сорг связаны с высокой угленасыщенностью пород. Значительные содержания углистого вещества и обогашенность изотопом ¹³С свидетельствует о преимущественно террагенном генотипе ОВ малышевской свиты. Вместе с тем, результаты изучения молекулярного состава битумоидов (Пайяхская и Южно-Носковская площади) позволили выявить в ней аквагенные прослои (Ким, Родченко, 2013).

Таким образом, согласно опубликованным исследованиям (табл. 1), в рассматриваемом районе обогащенные преимущественно террагенным или смешанным высокозрелым ОВ нижнесреднеюрские толщи прошли стадии нефте- и газообразования, т.е. реализовали свой генерационный потенциал (Конторович и др., 1994а, 1994б, 2013б; Филипцов, 1998; Фомин, 2011; Болдушевская, 2001; Ступакова и др., 2014). Несмотря на невысокий современный газогенерационный потенциал, значительные суммарные мощности тонкозернистых пород этого возраста могли генерировать значительные объемы УВ флюидов. Согласно бассейновому моделированию (Конторович и др., 2013а) более 70% УВ газов юрско-меловых залежей Ямало-Гыданского района поступило из нижнесреднеюрских пород. Нижнеюрские свиты, обогащенные смешанным, с высокой долей аквагенного, ОВ (табл. 1), считают одним из источников жидких УВ (Воробьева и др., 1992; Chakhmakhchev et al., 1994; Чахмахчев и др., 1995; Конторович идр., 20136; Fursenko, Kim, 2019). По оценкам А.Э. Конторовича с коллегами (2013а) на п-ве Ямал и Гыдан около 40% нефти генерировано нижнесреднеюрскими толщами. В работе (Сафронов и др., 2011), с оговоркой авторов о низкой достоверности полученных результатов из-за слабой геолого-геохимической изученности, отмечается, что среднеюрские НГМТ могли быть поставщиком около 23% жидких и 16% газообразных УВ, аккумулированных в залежах Енисей-Хатангского района.

Верхнеюрские абалакская и нурминская свиты содержат смешанное ОВ (табл. 1). Рост концентраций Сорг в сторону Карского моря до 1.2-6.5% и увеличение степени зрелости ОВ до МК₃ в том же направлении позволяют предполагать, что ОВ абалакской свиты могло генерировать жидкие УВ (Скоробогатов и др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ульянов, 2011; Соболева и др., 2019). Концентрации Соог в верхнеюрской баженовской свите в среднем составляют 2-4% на породу (Скоробогатов и др., 2003; Дешин, Бурштейн, 2018; Дешин и др., 2017; Ульянов, 2011; Соболева и др., 2019). Максимальные значения пиролитического показателя HI (320-347 мг УВ/г С_{орг} при *T*_{max} 444–448°С) определены на Бованенковской площади (Лопатин и др., 1987), что, учитывая уровень зрелости, соответствующий ГЗН, позволили оценить начальные значения этого показателя выше 550-600 мг УВ/г Соорг. Такие значения HI соответсвуют аквагенному ОВ с превосходным нефтегенерационным потенциалом. УВбиомаркеры баженовской свиты п-ва Ямал изучены на примере битумоида из керна Северо-Тамбейского месторождения (Чахмахчев и др., 1995). Значения этих показателей (табл. 1) соответствуют аквагенному генотипу ОВ, которое накапливалось в слабовосстановительных обстановках. Изомерные соотношения стеранов и гопанов, параметры зрелости по составу аренов (табл. 1) позволяют считать ОВ зрелым. На Малыгинском месторождении аквагенный генотип ОВ баженовской свиты подтверждается низкими значениями δ^{13} С битумоидов (Katz et al., 2003). Согласно карте катагенеза ОВ для кровли юрского комплекса (Фомин, 2011) баженовская свита находится в ГЗН и в наиболее погруженных районах достигла ГЗГ. Все это показывает, что свита генерировала значительные количества жидких УВ. В южной части п-ва Ямал (Малоямальское месторождение) верхнеюрские отложения представлены даниловской свитой, содержащей аквагенное ОВ с концентрациями Сорг от 1.5 до 5.3% на породу (Попов, Исаев, 2011). Из-за невысокой зрелости ОВ (R_{vt}^0 0.5–0.7%, MK₁) даниловская свита не могла генерировать значимых количеств жидких УВ (Фомин, 2011).

На п-ве Гыдан и на севере Енисей-Хатангского района верхнеюрские и приграничные нижнемеловые преимущественно глинистые толщи обособлены в гольчихинскую свиту, в которой C_{opr} изменяется в широком диапазоне (табл. 1), достигая более 10% в пробах из нижней части, обогащенной углистым детритом. В верхней части (J_{3v} -ни-

зы К_{1b}, мощность 50-60 м), возрастном аналоге баженовской свиты, содержания Сорг достигают 2% на породу и более (Никитенко и др., 2020). На территории п-ва Гыдан пиролитические исследования показали хороший нефтегенерационный потенциал аргиллитов гольчихинской свиты (табл. 1), в том числе, вскрытых на Геофизическом месторождении (Шадрина и др., 2018; Афанасенков и др., 2018). В Енисей-Хатангском районе биомаркерные характеристики битумоидов и легкий изотопный состав Сорг (табл. 1) свидетельствуют об аквагенном генотипе ОВ верхов гольчихинской свиты, что вместе с высокими значениями НІ позволяет рассматривать ее как нефтематеринскую с высоким генерационным потенциалом. Катагенез ОВ этого интервала соответствует ГЗН. Значительная часть свиты, залегающая ниже толщи, обогащенной аквагенным ОВ, содержит террагенное OB, HI для которой редко превышает 150-160 мг УВ/г С_{орг} (табл. 1) (Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2019). Высокая зрелость ОВ низов гольчихинской свиты, особенно в погруженных частях рассматриваемого района, обусловила значительную реализацию преимущественно газогенерационного потенциала. На юго-востоке Енисей-Хатангского района в точинской и, выше по разрезу, в сиговской свитах, соответствующих по возрасту низам гольчихинской свиты, содержания Сорг достаточно высокие (табл. 1). Однако низкие значения НІ (табл. 1) и преимущественно террагенный генотип OB, окисленного в диагенезе, (Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2019) определяют невысокий преимущественно газогенерационный потенциал этих пород. Вместе с тем, в работе (Афанасенков и др., 2019) на примере скв. Сузунская-4 показано присутствие в сиговской свите аквагенного ОВ, что позволяет предполагать возможность генерации жидких УВ наряду с газообразными. В вышезалегающей яновстанской свите наблюдается неравномерное распределение ОВ (табл. 1). Зрелость ОВ свиты в погруженных участках соответствует ГЗН. Выские содержания Сорг и значения параметра HI (табл. 1) (Гончаров и др., 2009а, 2011) характеризуют среднюю часть свиты (50-60 м), в которой сконцентрировано аквагенное ОВ с превосходным нефтегенерационным потенциалом. Такие геохимические особенности ОВ позволяют считать, что эти обогащенные зрелым аквагенным ОВ прослои яновстанской свиты, локализованные в погруженных зонах, являются основным источником жидких УВ, которые аккумулированы в залежах месторождений Ванкорской группы (Дахнова и др., 2009; Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016). Исследователи отмечают, что согласно УВ характеристикам битумоидов, аквагенное ОВ яновстанской свиты является более окисленным по сравнению с ее возрастным аналогом — баженовской свитой центральных районов Западной Сибири.

Ниже- и вышележащие прослои яновстанской свитой значительно беднее OB (табл. 1), которое классифицируют как террагенное с невысоким генерационным потенциалом.

В соответствии с геохимическими особенностями (аквагенный генотип и уровень зрелости, соответствующий ГЗН или началу ГЗГ в погруженных районах) в составе верхнеюрских отложений арктических районов, подобно более южным территориям Западной Сибири, в качестве основных НГМТ рассматривают баженовскую свиту (п-в Ямал), а так же ее возрастные аналоги – верхи гольчихинской (п-в Гыдан и прилегающая северо-западная часть Енисей-Хатангского района) и среднюю часть яновстанской (юго-запад Енисей-Хатангский района) свит. Общей особенностью аквагенного ОВ этих НГМТ является его существенная окисленность в диагенезе по сравнению с одновозрастными отложениями южных и центральных районов ЗС НГП, которая отражается на ряде биомаркерных параметров битумоидов и генерированных этим ОВ нефтей и конденсатов: повышенные значения отношения пристан/фитан, высокие концентрации диастеранов и диагопанов, низкие значения отношения гомогопанов С35/С34 (табл. 1). Вероятными источниками жидких УВ могут быть обогащенные аквагенным ОВ прослои сиговской и абалакской свит, нефтегенерационные свойства которых слабо изучены. Согласно данным, представленным в работе (Конторович и др., 2013б), 57% жидких и более 25% газообразных УВ, которые могли аккумулироваться в ловушках п-ва Ямал и Гыдан, главным образом в меловых отложениях. генерированы ОВ баженовской свиты. По оценкам в работе (Сафронов и др., 2011) в Енисей-Хатангском районе генерация жидких УВ верхнеюрской НГМТ находится приблизительно на том же уровне (22%), что и для среднеюрских отложений, а образование ими УВ газов незначительно (5%).

НЕФТЕГАЗОГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

На верхнеюрских породах, главным образом, согласно залегают терригенные меловые отложения (Решение..., 2004). В работе (Кислухин, 2012) отмечается выпадение из юрско-мелового разреза волжско-берриасских образований в присводовых скважинах Новопортовской площади, а в пределах Нейтинской, Бованенковской и других площадей центральной части п-ва Ямал одновременно отсутствуют породы валанжина. В составе меловой толщи выделяют берриас-нижнеаптский, апт-альб-сеноманский и верхнемеловой (без сеномана) комплексы (Постановления..., 2006). В арктических районах для берриаса-нижнего апта рассматривают Ямало-Гыданский и Енисей-Хатангский фациальные районы (Постановления..., 2006). В каждом из районов в этом комплексе пород выделяют несколько свит. Большинство границ между свитами не являются изохронными (рис. 3). Нижние свиты (толщи) представлены глубоководными, преимущественно глинистыми отложениями (подачимовская толща ахской свиты (10-20 м), дерябинская толща шуратовской свиты (до 200 м), нижнехетская свита (10-600 м)). Вверх по разрезу свиты опесчаниваются. На востоке п-ва Ямал и западе п-ва Гылан в низах преимушественно глинистой ахской свиты (до 200 м) выделяют песчаную ачимовскую толщу (до 150 м). Верхняя часть этого комплекса (низы танопчинской свиты (до 450 м), байкаловская (до 725 м) и малохетская (150-350 м) свиты, верхняя подсвита суходудинской свиты (50-400 м) представлены преимущественно песчаными породами. Считается (Гурари, 2003; Конторович и др., 2014), что в берриас-нижнеаптское время происходило ритмичное лавинное заполнение глубоководного (на начало берриаса) морского бассейна осадками, которые сносились преимущественно с востока. В периоды кратковременных трансгрессий накапливались регионально выдержанные глинистые пачки, формирование песчаных пластов происходило на фоне регрессий. Вышележашие апт-альб-сеноманские отложения характеризуются меньшей литологической изменчивостью по сравнению с берриас-нижнеаптским комплексом. Согласно принятым стратиграфическим схемам (Постановления..., 2006) в пределах п-ов Ямал и Гыдан в объеме среднего и верхнего апта выделяют верхи танопчинской свиты (100-620 м), представленной неравномерным переслаиванием песчаников, алевролитов и серых глин с редкими прослоями углей, остатками растительного детрита. Вверх по разрезу выделяют преимущественно глинистую яронгскую свиту (нижний – средний альб, 50–350 м), которая перекрывается алевритами и песчаниками с линзами глин марресалинской свиты (верхний альб – сеноман, до 500 м). На западе Енисей-Хатангского района в нижней части апт-альб-сеноманского комплекса выделяют яковлевскую свиту (средний апт – низы среднего альба, до 540 м), которая сложена глинами и алевролитами с маломощными прослоями песчаников. Яковлевская свита перекрывается преимущественно песчаной долганской свитой (средний альб – нижний и средний сеноман, до 570 м). Выше по разрезу в объеме верхнего сеномана выделяют нижнюю часть преимущественно песчанистой дорожковской свиты (верхний сеноман – низы среднего турона, 45– 130 м). Апт-альб-сеноманские отложения перекрываются верхнемеловым (без сеномана) комплексом пород преимущественно глинистого состава (до 700 м), которые захоронялись на этапе обширной морской трансгрессии. Верхнемеловые и перекрывающие их кайнозойские отложения выполняют роль региональных флюидоупоров.

Органическая геохимия этих породных комплексов не исследована.

Нижнемеловые ахская и танопчинская свиты (п-в Ямал и запад п-ва Гыдан) характеризуются средним содержанием Сорг на уровне 2%, при этом в разрезе распространены углистые аргиллиты с повышенным Сорг (табл. 2). По данным А.П. Афанасенкова с соавторами (2018) ахская свита п-ва Гыдан характеризуется Соорг ниже кларковых значений (<1% на породу). НІ для большей части аргиллитов севера ЗС НГП не высокий, но достигает значений 450-462 мг УВ/г Сорг в породах с углистым детритом. Распределение УВ-биомаркеров битумоидов, изотопный состав углерода их насыщенной и ароматической фракций подтверждает преобладание в составе исходного ОВ террагенной составляющей и его невысокую зрелость (Скоробогатов и др., 2003; Чахмахчев и др., 1995; Katz et al., 2003; Афанасенков и др., 2018). Несмотря на то, что в наиболее погруженных частях нижнемеловые отложения достигли ГЗН, в большинстве исследований отмечается, что значительных количеств жидких УВ генерировать они не могли. Высокий газогенерационный потенциал ахской и танопчинской свит мог способствовать образованию раннекатагенного газа.

Очень слабо охарактеризована геохимия вышезалегающих альб-сеноманских яронгской и марресалинской свит (табл. 2). В опубликованных исследованиях отмечаются довольно высокие значения Сорг в этих породах, увеличивающиеся к северу, террагенный генотип и низкая зрелость ОВ. Подобно нижезалегающим отложениям углистые прослои альб-сеномана могли производить газообразные УВ (Скоробогатов и др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ульянов, 2011). В работе (Конторович и др., 2013б) на основе бассейнового моделирования показано, что альб-сеноманские отложения генерировали не более 15% УВ газов, аккумулированных в сеноманских залежах п-ва Ямал и западной части п-ва Гыдан. В Енисей-Хатангском районе, согласно работе (Сафронов и др., 2011), 70% аккумулированных в залежах УВ газов формировалось за счет углистых апт-альбских пород.

В Енисей-Хатангском районе меловые отложения в целом имеют низкие концентрации террагенного OB, за исключением пород, обогащенных углистым веществом. Катагенез OB меловых

отложений изменяется в градациях ПК-МК₁², увеличиваясь в наиболее погруженных участках. В нижнехетской свите, перекрывающей яновстанскую, концентрации C_{opr} редко превышают 1% на породу, а НІ – 200 мг УВ/г C_{opr} (табл. 2). В общем случае отмечается низкая зрелость пре-имущественно террагенного ОВ, которая в погруженных зонах может соответствовать началу ГЗН. Такие характеристики ОВ не позволяют высоко

ой Сибири	ł	Ссылки	Конторович и др., 1975, 1994а; 20136; Скоробо- гатов и др., 2003; Ско- робогатов, Строганов, 2006; Ульянов, 2011	Филипцов и др., 1998, 2006; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013	Конторович и др., 1994а; Чахмахчев и др., 1995; Скоробогатов и др., 2003; Ульянов, 2011; Ступакова и др., 2014; Афанасенков и др., 2018	Скоробогатов и др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ульянов, 2011; Ступа- кова и др., 2014; Афа- насенков и др., 2018
рктических районов Западн	Геохимическая	интерпретация	Террагенный генотип (утлистое OB), низкий преимущественно газоге- нерационный потенциал. Низкая зрелость OB (ПК ₃)	Террагенный генотип (углистое ОВ), низкий преимущественно газоге- нерационный потенциал, низкая зрелость ОВ (ПК– МК ¹ , возможно до МК ² в погруженных участках)	Террагенный генотип (утлистое OB), высокий газогенерационный потен- циал. Катагенез от ПК ₁ , в погруженных зонах ПК ₃ - МК ₁ – достигли ГЗН. Образование раннеката- генных УВ газов	Террагенный и смешан- ный (с преобладанием террагенного) генотип ОВ. Невысокий главным образом газогенерацион- ный потенциал. Катагенез от ПК ₃ до МК ₁ – МК ₂ в погруженных зонах – достигли ГЗН
зещества меловых отложений а		соотношения УВ состава	П/Н	1 проба, скв. Лодочная-11 стераны С ₂₉ /С ₂₇ ≫ 1 I _{TC} 3.9	Максимум распределения н- алканов – $C_{28}-C_{33}$; Пр/Фт 2–3; стераны $C_{29}/C_{27} \sim 1$; $\Gamma C_{30}/(\Gamma C_{30} + M C_{30}) 0.7 - 0.8$; Crepaны C_{29} : $20S/(20S + 20R)$ $0.2 - 0.3$, $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) 0.3$; ΓC_{31} : $22S/(22S + 22R) 0.4$; ΓC_{31} : $22S/(22S + 22R) 0.4$; $\Gamma S/Tm 1.0 - 1.4$; CPI $\gg 1$; MPI 0.5 - 0.6; MPR $0.6 - 0.7$; TAC ₂₀ /(TAC ₂₀ +TAC ₂₈) 0.3 - 0.4	Н/Д
нического в	rpы	δ ¹³ C _{opr} , %ο	Д/Н	-2726	Д/Н	Д/Н
нциал и геохимия орган	Парамет	данные пиролиза	π/н	НІ 100–200 мг УВ/г С _{орг} , Арг. < У. Т _{тах} Арг. 433°С, У 422°С	Н в среднем ~ 200, до 450 мг УВ/г С _{орг} в углистых породах Т _{тах} 425–447°С	НI < 200 мг УВ/г С _{орг} , до 462 в Арг. К _{1b} с высоким С _{орг} Т _{тах} 432–457°С
зогенерационный потен		С _{орг} , % на породу	1—4 до 6 на С	В среднем 1.1–1.4 Арг. в среднем 1–4; У. до 67	0.3—3.0 до 15 (Утрен- нее Салмановское, Геофизическое м-я) в углистых породах	Главным образом < 1, в Арг. К _{1b} до 4
Таблица 2. Нефтега	Возраст	вмещающих отложений (свита)	К _{Іа} І–К _{2с} (яронгская, марресалинская, п-ва Ямал и Гыдан)	К _{1аl} —К _{2с} (ниж- няя углистая часть яковлев- ской свиты, ЕХР)	К _{Іһ-а} (танопчин- ская, п-ва Ямал и Гыдан)	К _{Іb-h} (ахская, п-ва Ямал и Гыдан)

1090

ФУРСЕНКО и др.

Возраст		Параме	TPbI		Голининини	
вмещающих отложений (свита)	С _{орг} , % на породу	данные пиролиза	δ ¹³ C _{opr} , %ο	соотношения УВ состава	интерпретация	Ссылки
К _{1h-а} (малохет- ская; ЕХР)	В среднем 0.5–1.5 до 17 в углистых поро- дах	НІ в среднем 150, до 500 мг УВ/г С _{орг} 7 _{max} 431 °С	-2722	1 проба, скв. Ю-Носков- ская-11 стераны $C_{29}/C_{27} \gg 1$ I_{TC} 2.5	Террагенный генотип (уг- листое OB), низкий пре- имущественно газогенера- ционный потенциал до вы- сокого для углистых про- слоев. Низкая зрелость OB (ПК- МК ¹), которое не вступило в активную ста- дию генерации жидких УВ	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Ким, Родченко, 2013
К _{1v-h} (суходудин- ская; ЕХР)	В среднем 0.4— 1.6 до 14 в углистых поро- дах	Н в среднем 153, до 400–500 мг УВ/г С ^{орг} Т _{тах} 435°С	-2822	Н/Д	Террагенный генотип (уг- листое OB), низкий пре- имущественно газогенера- ционный потенциал до вы- сокого для углистых про- слоев. Низкая зрелость OB (ПК – МК ¹), которое не вступило в активную ста- дию генерации жидких VB	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013
К _{1h-а} (байкалов- ская; ЕХР)	В среднем 0.3—1.0	Д/Н	-2624	Ш/н	Породы не рассматрива- ются как НГМТ	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ким, Родченко, 2013
К _{1b-v} (шуратов- ская; ЕХР)	В среднем 0.6—0.9	HI < 150 мг VB/r C _{opr}	-2623	Д/Н	Породы не рассматрива- ются как НГМТ	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ким, Родченко, 2013; Никитенко и др., 2020
К _{Іb-v} (нижнехет- ская; ЕХР)	В среднем 0.6–0.7 до 2–3% в Арг.	НІ 50—200 мг УВ/г С _{орг} Т _{max} 435 до 441°С в скв. Туколандо- Вадинская-320	<-29 (ед. пробы)	Пр/Фт 1.5–3.9 стераны $C_{29}/C_{27} \gg 1$ Тs/Tm < 0.4	Преимущественно терра- генный генотип, низкий преимущественно газоге- нерационный потенциал, низкая зрелость OB (ПК– MK ²), которое не всту- пило в активную стадию генерации жидких УВ	Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 2010, 2011; Ким, Родченко, 2013
Примечания. Сокрал мин, 2011).	щения и формулы геохим	иических параметров см	1. в табл. 1. С	Стадии катагенеза соответствую	т шкале, приведенной в работ	ах (Конторович, 1976; Фо-

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

1091

Таблица 2. Окончание

ГЕОХИМИЯ

том 66

Nº 12

2021





№ 12

том 66

2021

ГЕОХИМИЯ

Bospacr		E	Физико-			
вмещающих	Месторождение (я)	нин Фтонто	химические	Геохимические показатели	Интерпретация	Ссылки
отложений (свита)		phinund	свойства			
			-	полуостров Ямал		
$K_{1a-al} - K_{2c}$ (таноп-	Бованенковское,	Н	Пл.: 910—918 кг/м ³ ;	Н-алканы в следовых концентра-	Альб-сеноманские пробы	Воробьева и др.,
чинская, марреса-	Новопортовское		Nn YB ≫ Me YB	циях или отсутствуют	биодеградированы;	1992; Chakhmakh-
линская)	Харасавейское,			стераны $C_{29}/C_{27} \approx 1.0$	Аквагенный генотип; восста-	chev et al., 1994;
	Южно-Тамбей-			стераны С ₂₀ : 20S/(20S + 20R) 0.3,	новительные обстановки	Чахмахчев и др.,
	ское			$0.5: BB/(BB + \alpha \alpha) 0.5:$	накопления НГМТ; Зрелость	1995
				$\Gamma \Gamma C_{31}$: 22S/(22S + 22R) 0.6–1.3;	на уровне ГЗН.	
				Ts/Tm 1.1; MPI 1.0; TAC ₂₀ /(TAC ₂₀ +		
				+ TAC ₂₈) 0.4		
		К	Пл.:	УВ С ₅ − С ₈ : ∑ЦП/∑ЦГ 0.19−0.52;	Альб-сеноманские пробы	CrporahoB, 1989;
			768—826 кг/м ³ ;	3Б /Σ Kc 0.10–0.18	биодеградированы. Терраген-	Chakhmakhchev
			Бензины <60%;	Н-алканы в следовых концентра-	ный и смешанный (с преобла-	et al., 1994; Haxmax-
			CAB<1%;	пиях или отсутствуют:	данием террагенного)	чев и др., 1995;
			Nn YB ≫ Me YB	Пр/н-С ₁₇ 0.9–1.7	геногип; Слабо- и умеренно-	Шевченко и др.,
				11	восстановительные обста-	2016; Соболева
					новки накопления НГМТ.	и др., 2019
K _{lb-a} (axckag)	Бованенковское,	Н	Пл. >810 кг/м ³ ;	YB $C_5 - C_8$: $\Sigma \Pi \Pi / \Sigma \Pi \Gamma < 0.5$;	Террагенный и смешанный (с	Chakhmakhchev
	Новопортовское,		Бензины <4-17%;	ЭБ/ΣКс 0.1–0.2; н-С ₇ /мЦГ 0.2–0.4;	преобладанием террагенного)	et al., 1994; Hax-
	Нейтинское,		CAB <5%; T _B .	алканы/пикланы 0.8–2.0;	генотип;	махчев и др., 1995;
	Бованенковское;		парафины 6-9%:	Пп/Фт 1.8–2.2: степаны Сл./Сл.	Слабо- и умеренно-восстано-	Борисова и др.,
	Западно-,		S < 0.5%	0.9-11	вительные обстановки накоп-	2011; Шевченко
	Южно-Тамбей-	K	П- 707 0066-3.	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$	ления НГМТ; Зрелость на	и др., 2016; Собо-
	ckoe	4	LLJ. /U/-8U6 KF/M [*] ;	CTEPAHBI C_{29} : 205/(205 + 20K) 0.3-	уровне ГЗН.	лева и др., 2019
			beнзины >80%;	0.4; $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) \approx 0.5$; ΓC_{31} :		
			CAB <1%	22S/(22S + 22R) 0.5–0.6; Ts/Tm 1.1–		
				2.2; MPI 0.6–0.9; TAC ₂₀ /(TAC ₂₀ +		
				ТАС ₂₈) 0.5-0.8; 4-/1-МДБТ 0.7-1.2		
J ₁₋₂	Новопортовское,	Н	$\Pi_{\rm JI}. > 810 \ {\rm kr/M}^3;$	$\Im E/\Sigma Kc \approx 0.1; \Pi p/\Phi_T > 1;$	Смешанный генотип;	Chakhmakhchev
	Нейтинское, Бова-		CAB < 5%;	$\Pi p/H-C_{17} < 0.6$; стераны C_{29}/C_{27}	Умеренно-восстановитель-	et al., 1994; HaxMax-
	ненковское		Тв. парафины >	0.7-1.0	ные обстановки накопления	чев и др., 1995;
			> 10%;	стераны C_{29} : $20S/(20S + 20R) \approx 0.4$,	НГМТ; Зрелость на уровне	Соболева и др., 2019
			S < 0.3%	$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) \approx 0.5$; $\Gamma r C_{31}$:	F3H	
				22S/(22S + 22R) 0.5; Ts/Tm 1.1–1.6;		
				MPI 0.8–1.0; TAC ₂₀ /(TAC ₂₀ +		
				+ TAC ₂₈) 0.7-0.8; 4-/1-МДБТ 2.5-3.0		

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12

2021

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА 1093

Таблица 3. Продолу	қение					
Возраст вмещающих отложений (свита)	Месторождение (я)	Тип флюида	Физико- химические свойства	Геохимические показатели	Интерпретация	Ссылки
J ₁₋₂	Малоямальское, Южно-Тамбей- ское	х	Пл.: 722–778 кг/м ³ ; Бензины: >70% CAB: <1%	$\begin{split} & \delta^{l3}C\ \%o\ -27.425.6\\ & \textbf{YB}\ C_5-C_8;\ \Sigma \Pi \Pi/\Sigma \Pi \Gamma < 0.5;\\ & \exists b / \Sigma Kc < 0.2;\ cpelin\ YB\ C_7\ mpeo6-\\ lagrand T T;\\ & \Pi p/\Phi r > 3;\ crepathal\ C_{29}/C_{27} > 1;\\ & \Pi na-/perynspthate\ crepathal > 0.5;\\ & \Gamma r\ C_{35}/C_{34} < 1;\ I_{TC} \gg 1;\\ & \textbf{crepathal\ C_{29}}:\ \beta \beta (20S + 20R)/\alpha \alpha 20R\\ & \textbf{2}:6-4.4;\ \alpha \alpha 20S/\alpha \alpha 20R\ 0.8-1.1;\\ & \mathbf{\Gamma}\ C_{31-33};\ 22S > 22R;\ Ts/Tm\ 0.4-0.8;\\ & \Phi M\ 0.4-0.5;\ TACM\ 0.3-0.6;\ \Pi bTM \approx \\ & \approx 1;\ \Phi/\Pi bT\ 16-19 \end{split}$	Террагенный генотип; Слабо-восстановительные обстановки накопления НГМТ. Зрелость на уровне ГЗН	Шевченко и др., 2016; Fursenko, Kim, 2019
Pz-K _{1a}	Малыгинское, Сядорское, Там- бейские, Восточно-Бова- ненковское, Бова- ненковское, Верхнетиутейское- Нейтинское, Арк- тическое и др.	H, K	Пл.: 774—871 кг/м ³ ; Бензины: 5.6—76%; САВ: <5%	K_{H30} : 0.3–1.0; $\Sigma(H-C_{13}H-C_{15})/\Sigma(H-C_{23}H-C_{25})$ 1.0–3.2; $\Pi p/\Phi r$ 1.3–3.0; CPI > 1	Смешанный генотип, но в центре полуострова – аква- генный генотип; Слабо-восстановительные обстановки накопления НГМТ	Соболева, Строганов, 1993
				полуостров Гыдан		
K _{1al} -K ₂ c	Антипаютинское, Геофизическое, Восточно-Мессо- яхское	н	Пл. > 890 кг/м ³ ; S < 0.3%	8 ¹³ С % <i>o</i> -29.727.5 Н-алканы в следовых концентра- циях или отсутствуют; присутствие 25-норгопанов (Восточно-Мессо- яхское м-е) Гr С ₃₅ /С ₃₄ 0.4–0.9; Тs/Tm 1.3–2.3 стераны С₂₉: ββ20R/αα20R 1.1–1.8; αα20S/αα20R 0.9–1.4 MPI-1 0.5–0.9; R _c (MPI-1, %) 0.7–0.9	Биодеградация разных ста- дий. Террагенный генотип – Анти- паютинское, Геофизическое. Аквагенный генотип – Восточно-Мессояхское	Афанасенков и др., 2019

1094

ФУРСЕНКО и др.

Ссылки	Афанасенков и др., 2019	Гордадзе и др., 2004		Филипцов и др., 1998; 2006; Стасова и др., 2005; Гонча- ров и др., 20096; 2011; Дахнова и др., 2009; Родченко, 2016; Oblasov et al., 2018; Афанасен- ков и др., 2019; Никитенко и др., 2020
Интерпретация	Слабая биодеградация неф- тей Восточно-Мессоях- ского м-я. Утреннее м-е – террагенный генотип. Восточно-Мессояхское – акватенный генотип. Зрелость на уровне ГЗН.	Террагенный генотип. Большая роль процессов фракционирования УВ при вертикальной миграции. Зрелость конденсата из пласта Ач выше по сравнению с кон- денсатами из залежей К _{1v-h} .		Нефти залежей из К _{1а-а1} – К _{2с} отложений биодеградиро- ваны. Аквагенный генотип. Слабо- восстановительные обста- новки накопления НГМТ (J ₃). Зрелость на уровне ГЗН
Геохимические показатели	δ^{13} C % ~ ~ -28.5 (Y), ~ -31.0 (BM) Hinskie kohlichtpalini h-ajkahob (BM) Πp/Φt ~ 3 (Y), ~ 2 (BM); $\Gamma_{TC} \gg 1$ (Y); ctepahli C ₂₉ /C ₂₇ > 1 (Y); Γ_{T} (Y); ctepahli C ₂₉ /C ₂₇ > 1 (Y); Γ_{T} (Y); ctepahli C ₂₉ /C ₂₇ > 1 (Y); Γ_{T} (Y); ctepahli C ₂₉ /S (BM); crepanis C ₂₉ ; ββ20R/αα20R 1.0–1.4, αα20S/αα20R 0.6–1.0; MPI-1 0.5– 0.9 R _c (MPI-1, %) 0.7–0.9	$\begin{split} \textbf{YB} \ \textbf{C}_{5} - \textbf{C}_{8}; \ \boldsymbol{\Sigma} H [\Gamma / \boldsymbol{\Sigma} H \Pi > 40 \ (A^{\text{H}}) \ \textbf{\textit{n}} \\ \ll 40 \ (K_{1v-h}); \ \textbf{Jb} / \boldsymbol{\Sigma} Kc \ 0.08 - 0.11; \\ \Pi p / \Phi r \ 4-6; \ crepaths \ C_{29} / C_{27} \ 1.0-1.9 \\ \textbf{Crepaths} \ \textbf{C}_{29}; \ 20S / (20S + 20R) \ 0.3 - 0.6, \ \boldsymbol{\beta} \beta / (\boldsymbol{\beta} \beta + \alpha \alpha) \ 0.5 - 0.9 \\ \textbf{J} \Gamma \ C_{30} / \Gamma \ C_{30} \ 0.1 - 0.2 \ (A^{\text{H}}) \ \textbf{\textit{n}} \\ 0.3 \ (K_{1v-h}); \ Ts / Tm \ 0.4 - 1.5 \ (A^{\text{H}}) \ \textbf{\textit{n}} \\ 2.5 \ (K_{1v-h}) \end{split}$	асей-Хатангский район	δ^{13} С % -30.229.8 Н-алканы в следовых концентра- циях или отсутствуют; Пр/Фт 1–2; стераны С ₂₉ /С ₂₇ ~ 1; I _{TC} 0.2–0.5; Гт С ₃₅ /С ₃₄ < 1 стераны С ₂₉ ; $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta) 0.7-0.8;$ Ts/Tm > 1.5
Физико- химические свойства	Пл. < 890 кг/м ³ ; S < 0.3%	Пл.: 740—780 кг/м ³ ; CAB < 1%; S: 0.01—0.02%; Tв. парафины 0.2— 0.8%; Высокие соцержа- ния аренов	EH	Пл. > 880 кг/м ³ ; Бензины < 10– 15%; CAB: 5–20%; S < 0.3%; Tв. парафины < 3%; Nn УВ > Me УВ
Тип флюида	Н	К		Н
Месторождение (я)	Утреннее (Салма- новское) (У), Восточно-Мессо- яхское (BM)	Ямбургское		Ванкорское, Лодочное, Сузун- ское, Тагульское,
Возраст вмещающих отложений (свита)	K _{lb-h}	К _{ІЬ-h} (ахская)		К _{Іа} – К ₂ с (верхи малохет- ской, яковлевская, долганская)

Таблица 3. Продолжение

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА 1095

Возраст вмещающих отложений (свита)	Месторождение (я)	Тип флюида	Физико- химические свойства	Геохимические показатели	Интерпретация	Ссылки
К _{ІЬ-Іі} (нижнехет- ская, сухолудин- ская, низы малохетской)	Байкаловское, Дерябинское, Ван- корское, Лодоч- ное, Пайяхское, Среднеяровское, Сузунское, Тур- ковское	н	Пл.: 820–860 кг/м ³ ; S < 0.2%; Бензины ≈ 20%; CAB: 3–10%; Tв. парафины: 3– 6%; Me УB < Nn УB	 δ¹³С %₀ < -30, -28.5 (Горчин- ское м-е) СРІ ~ 1; Пр/Фт 1–3; К_{изо} 0.6–0.8; стераны С₂₉/С₂₇ 0.8–1.5; І_{ТС} 0.3–1.5; Гт С₃₅/С₃₄ 0.5–0.8; повышенные солержания ДГ солержания ДГ		
J ₂ (малышеская, вымская	Пеляткинское, Соленинское, Южно- Соленин- ское	н	S < 0.3%	Стераны $C_{29}/C_{27} > 1$; $\Gamma^r C_{35}/C_{34} < 1$; повышенные концентрации диастеранов и диагопанов C_{30} ; Ts/Tm > 1; MPI-1 0.7 -0.9 ; 4-/1- MДБТ 1.8 -4.1 ; R_c (MPI-1, %) 0.8 -1.0	Образование за счет окислен- ного РОВ Ј ₂ преимущественно террагенного генотипа. Зре- лость на уровне ГЗН.	Филипцов и др., 2006; Афанасенков и др., 2019
Примечания. НГМТ новые углеводороды ТАС – триароматич. К _{изо} = (пристан+фит	- нефтегазоматерин , Ме УВ – метановы еские стероиды; Σ Ш тан)/($(H-C_{17} + H-C_{18})$;	 ская толи (е углевол П/ΣЦГ – CPI = 0.5	ца; ГЗН – главная зон ороды; Пл. – плотнс > Хциклопентаны/Хц × [(Ун-алканы С ₅ , 21	Нарания; Ач. – ачимовска на нефтеобразования; Ач. – ачимовска ость; Бензины – фракция, выкипающ иклогексаны; ЭБ/∑Кс – этилбензол/ г ээ зг зз/∑н-алканы Сл, эг зо зз зд + (я толша; Н – нефти; К – конден 19 до 200°С; САВ – смолисто-ас Експолы; н-С ₇ /мЦГ – н-гепта 2н-алканы С ₅ 27 20 31 33/2н-ал	саты; Nn УВ – нафте- саты; Nn УВ – нафте- сфальговые вещества; щ/метиликлогексан; каны С ₂₄ 26, 28, 30, 35]];

Таблица 3. Окончание

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12

1096

2021

оценивать генерационный потенциал свиты, как нефтепроизводящей. И.В. Гончаров с коллегами (2010) показали существенные различия биомаркерных параметров битумоидов нижнехетской свиты и нефтей меловых залежей Ванкорского месторождения и на значительной выборке образцов шлама и керна (496) с помошью пиролиза доказали ее низкий генерационный потенциал. которого недостаточно для формирования промышленных залежей жидких УВ. Тем не менее, авторы исследований (Ларичев и др., 2003; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016) на примере скважин Токачинской, Туколандо-Вадинской, Пеляткинской, Турковской и Озерной площадей по распределению УВ-биомаркеров в битумоидах и легкому изотопному составу Соорг установили наличие прослоев с аквагенным ОВ в нижней части нижнехетской и шуратовской свит, которые могли участвовать в нефтегенерации. В шуратовской, замещающей нижнехетскую в зоне распространения гольчихинской свиты, и в перекрывающей ее байкаловской свите невысокие С_{орг} и НІ (табл. 2) не позволяют рассматривать их как НГМТ. Согласно тяжелому изотопному составу C_{орг} (табл. 2) исходное ОВ этих свит имеет террагенный генезис. В вышезалегающих суходудинской и малохетской свитах средние содержания С_{орг} также невысоки (табл. 2), но в углистых прослоях могут достигать 15-17% на породу (Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001). В целом результаты пиролиза, значения $\delta^{13}C_{opp}$ (табл. 2) указывают на преимущественно террагенный генезис. сильную окисленность и низкую термокаталитическую преобразованность ОВ этих свит, которое вместе с тем не однородно по своему составу. В обогащенных углистым веществом прослоях высокие значения HI (табл. 2) соответствуют значительному генерационному потенциалу ОВ и свидетельствуют о существенной примеси лейптинитовых компонентов в породах или сапропелевого материала наряду с углистым детритом (Филипцов и др., 1998; Болдушевская, 2001). В исследовании (Ким, Родченко, 2013) аквагенное ОВ в суходудинской свите идентифицировано в скв. Туколандо-Вадинская-320. В аргиллитах яковлевской свиты содержания Сорг, как правило, выше 1% на породу, а в углях, локализованных в нижней части свиты, в среднем составляет более 60%. Согласно низким значениям HI при низком уровне катагенеза OB (Филипцов и др., 1998; Гончаров и др., 2011) в свите преобладает ОВ террагенного генотипа, которое имеет невысокий генерационный потенциал. Таким образом, преимущественно террагенный генотип ОВ, подтверждаемый тяжелым изотопным составом и единичными данными по распределению УВ-биомаркеров (табл. 2), высокая окисленность ОВ, а также низкая зрелость ОВ предполагает генерацию углистыми прослоями

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

суходудинской, малохетской и яковлевской свит главным образом раннекатагенных газов.

Итак, преимущественно террагенный генотип и низкая зрелость OB берриас-аптских и альб-сеноманских отложений арктических районов 3C НГП позволяют считать их преимущественно газопроизводящими. Наиболее высокими генерационными качествами обладают прослои, обогащенные углистым веществом. В ряде работ отмечается способность к нефтегенерации глинистых прослоев берриаса нижнехетской и шуратовской свит на востоке рассматриваемого района (Ларичев и др., 2003; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016) и ахской свиты п-ов Ямал и Гыдан (Скоробогатов др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006; Ступакова и др., 2014).

ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ И КОНДЕНСАТОВ И ИХ ИСТОЧНИКИ

Открытие в 1960-80-е гг. уникальных месторождений УВ флюидов в арктических районах Западной Сибири положило начало изучению их состава и свойств. В работе (Конторович и др., 1975), впервые проведена типизация нефтей региона и, на основании единичных проб и экстраполяции данных, закартированы закономерности изменения их физико-химических свойств в том числе на севере. В более поздних работах (Стасова, Андрусевич, 1981; Конторович и др., 1994а, 1994б; Стасова и др., 2005; Борисова и др., 2011; Казаненков и др., 2018) эти закономерности частично подтверждены и детализированы. Согласно региональным исследованиям, нефти, локализованные в юрских и берриас-готеривских залежах рассматриваемого района, как правило, имеют низкую и среднюю плотности, малосернистые, с низкими содержаниями смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), с содержанием парафинов до 6-10%, с высоким выходом бензиновых фракций (табл. 3). Наиболее обогащены парафинами (>10 мас. %) нефти из нижнесреднеюрских залежей Бованенковского месторождения (п-в Ямал) (Соболева и др., 2019) и из меловой залежи Турковской площади (Енисей-Хатангский район) (Родченко, 2016). Конденсаты закономерно легче нефтей, в них еще меньше серы, САВ и твердые парафины идентифицируются в следовых концентрациях или отсутствуют, содержание бензиновых фракций обычно составляет ≥50 об. % (табл. 3). Нефти и конденсаты, более чем на 90% состоят из УВ, причем насыщенные УВ преобладают над ароматическими. Апт-альбсеноманские залежи рассматриваемого района содержат нефти, которые значительно тяжелее (>880 кг/м³). В этих тяжелых нефтях больше САВ, значительно меньше легких фракций и твердых парафинов (табл. 3), повышены содержания ароматических УВ на фоне снижения концентраций насыщенных структур. Для нефтей и конденсатов п-ва Ямал, главным образом из глубоко погруженных залежей, отмечается относительная обогащенность аренами. В работах (Katz et al., 2003; Fursenko, Kim, 2019) предполагается, что эти нафтиды образованы под влиянием фракционирования при фазово-ретроградных процессах и относятся к остаточному подтипу. Повышение ароматичности УВ флюидов Бованенковского месторождения вниз по разрезу в публикации (Соболева и др., 2019) объясняется влиянием катагенеза.

В опубликованных исследованиях приводится пестрый набор показателей. главным образом концентрационных соотношений компонентного состава (УВ, дибензотиофены), при помощи которых авторы проводят геохимическую типизацию нефтей и конденсатов (табл. 3). Согласно распределению УВ C₅-C₈, н-алканов и ациклических изопренанов стеранов и терпанов (табл. 3) нефти и конленсаты из нижнемеловых и нижнесреднеюрских залежей п-ва Ямал. конденсаты из отложений нижнего мела Ямбургского месторождения генерированы смешанным и/или террагенным ОВ, которое захоронялось в слабо- и умеренно-восстановительных обстановках. По своим биомаркерным характеристикам (пристан/фитан 7.5; стераны $C_{29} > 90\%$ на сумму стеранов C_{27-29} ; диа-/регулярные стераны 0.7; изомерные соотно-шения стеранов C₂₉: 20S/(20S + 20R) 0.5, $\beta\beta(20S +$ + 20R)/αα20R 5.0; для гомогопанов C₃₁: S/R 1.38; Ts/Tm 2.2) (Воробьева и др., 1992) к зрелым флюидам террагенного генотипа относится нефть Новопортовского месторождения из пермо-триасовых отложений. В работах (Соболева, Строганов, 1993; Katz et al., 2003), без привязки к возрасту вмещающих отложений, отмечается, что нефти и конденсаты центральных районов п-ва Ямал формировались за счет преимущественно аквагенного ОВ, накапливавшегося в восстановительных условиях. На примере единичных проб показано, что по составу УВ-биомаркеров нефти и конденсаты из среднеюрских залежей Енисей-Хатангского района (Пеляткинское, Соленинское, Южно-Соленинское месторождения) генерированы окисленным высокозрелым террагенным ОВ (табл. 3). Нефти из нижнемеловых залежей этого района и прилегающей восточной части п-ва Гыдан считаются образованными из зрелого аквагенного ОВ, захоронявшегося в слабо- и умеренно-восстановительных условиях. Наблюдаемые вариации геохимических показателей аквагенных нефтей объясняют фациальными различиями НГМТ и/или разным уровнем зрелости исходного ОВ (Дахнова и др., 2009; Гончаров и др., 2011; Афанасенков и др., 2019). Присутствие в нефтях из меловых залежей Енисей-Хатангского района и Ванкорской группы месторождений специфичных перегруппированных гопанов состава C_{30} (hY и hZ) (Родченко, 2016), аналогично юрско-меловым битумоидам (Ким,

Родченко, 2016), указывает на их генетическое родство. Согласно результатам бассейнового моделирования (Сафронов и др., 2011) обогащенные ОВ берриас-аптские отложения Енисей-Хатангского района, возможно, генерировали более 40% аккумулированных в залежах жидких УВ.

Значения изомерных соотношений стеранов $C_{29} (\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta), 20S/(20S + 20R), \beta\beta(20S +$ $+ 20R)/\alpha\alpha 20R$) и терпанов (Ts/Tm, S и R формы гомогопанов), показатели зрелости по составу аренов (4-/1-МДБТ, МРІ-1, R_c(МРІ-1, %)), указанные в опубликованных исследованиях (табл. 3), свидетельствуют об образовании основной массы УВ флюидов рассматриваемого района в условиях ГЗН (Seifert, Moldowan, 1981; Петров, 1994; Peters et al., 2005). В Енисей-Хатангском районе относительно повышенная зрелость предполагается для нефтей и конденсатов из нижне-среднеюрских залежей по сравнению с меловыми (Гончаров и др., 2009б). В работе (Katz et al., 2003) на основании параметра R_c(MPI-1, %) и распределения алканов С7 определена повышенная зрелость УВ флюидов из глубоких залежей Бованенковского месторождения и Пяседайской площади п-ва Ямал. На примере Бованенковского месторождения в исследовании (Соболева и др., 2019) показано увеличение вниз по разрезу, от нижнемеловых залежей к среднеюрским, коэффициентов "зрелости", рас-считанных по составу УВ С₅-С₈, соответственно наименее зрелыми согласно этим параметрам являются УВ флюиды из альб-сеноманских отложений.

Большинство нефтей и конденсатов из аптальб-сеноманских залежей рассматриваемого района характеризуются отсутствием или следовыми концентрациями н-алканов и, зачастую, ациклических изопренанов (табл. 3), что вместе с низкими (<70°С) пластовыми температурами свидетельствует об их микробиальном окислении. В работе (Oblasov et al., 2019) на основе вариаций параметра IF ((пристан + фитан)/(пристан + $+ фитан + H - C_{17} + H - C_{18})),$ показано, что на Ванкорском месторождении биодеградированные нефти встречаются начиная с сеноманской залежи вплоть до залежи в берриасе. При этом нефти высоких уровней биодеградации закономерно тяжелее, в составе их терпановой фракции появляются 25-норгопаны, а в связанном с этими нефтями газе повышается содержание метана, обогащенного легким изотопом ¹²С. Интенсивно биодеградированные нефти обнаружены в альбсеноманских залежах Антипаютинского, Тагульского, Восточно- и Средне-Мессояхского месторождений (Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2019). Биодеградированные УВ флюиды из аптальб-сеноманских отложений Южно-Тамбейского, Антипаютинского и Геофизического месторождений классифицируют как зрелые террагенные, а нефти центральной и южной части п-ва Ямал, Восточно-Мессояхского месторожде-

ния и Ванкорской группы месторождений относят к зрелым флюидам аквагенного генотипа.

Вместе с тем, предлагаются и другие пути образования специфичных по составу УВ флюидов альб-сеноманских залежей. В работе (Стасова и др., 2005) предполагается, что отсутствие н-алканов и постепенное исчезновение ациклических изопренанов в тяжелых нефтях из сеноманских залежей может происходить за счет значительного воздействия УВ газов при ретроградных процессах. Опираясь на диаграмму Кеннона-Кессоу особенности физико-химического состава И (плотность >800 кг/м³, высокая температура начала кипения (>100°С) с одновременно высоким выходом бензинов, преимущественно нафтеновый состав), Е.В. Соболева с коллегами (2019) делают заключение, что конденсаты из альб-сеноманских отложений Бованенковского месторождения. в отличие от нефтей и конденсатов смешанного генотипа из юрских и нижнемеловых залежей, образованы из менее зрелого террагенного ОВ глинистых нижнемеловых толщ.

Нефти и конденсаты рассматриваемого района характеризуются широким диапазоном изотопного состава углерода. Вариации δ¹³С жилких УВ флюидов юрско-меловых залежей Бованенковского, Харасавейского и Новопортовского месторождений (табл. 3), авторы работы (Katz et al., 2003) объясняют воздействием вторичных процессов (термальная преобразованность или фракционирование при миграции). Обогащенность изотопом ¹³C (δ^{13} C > -27.5‰) (табл. 3) УВ флюидов из нижнесреднеюрских залежей Южно-Тамбейского и Малоямальского месторождений и из нижнемеловых отложений Утреннего месторождения рассматривается как свидетельство их террагенного генотипа, определяемого по УВ показателям (Шевченко и др., 2016; Афанасенков и др., 2019; Fursenko, Kim, 2019). В работах (Шадрина и др., 2018; Афанасенков и др., 2019; Samoilenko et al., 2019) показано, что нефти аквагенного генотипа обеднены изотопом ¹³С (δ^{13} С < -31%; нижнемеловые залежи на западе Енисей-Хатангского района) в отличие от террагенных флюидов $(\delta^{13}C > -29\%)$; нижнемеловые залежи Утреннего и Горчинского месторождений, среднеюрские залежи Южно-Соленинского и Пеляткинског месторождений). М.В. Дахнова с коллегами (2009) на примере Ванкорского месторождения отмечает, что наблюдается незначительное обогащение изотопом ¹³С (<1‰) биодеградированных нефтей из сеноманской залежи по сравнению с неизмененными нефтями из нижнемеловых отложений. При этом биодеградированные ванкорские нефти, подобно неизмененным, согласно УВ показателям являются аквагенными (Дахнова и др., 2009; Гончаров и др., 2011).

И так, нефти и конденсаты рассматриваемого района, согласно опубликованным исследовани-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

ям, образуют несколько групп, различающихся генезисом и вторичными преобразованиями. В качестве диагностических параметров для определения генотипа и уровня зрелости исследователями используются концентрационные распределения насыщенных УВ, ароматических соединений и изотопный состав углерода.

На п-ве Ямал и прилегающей западной части п-ва Гыдан УВ флюиды нижнемеловых и юрских залежей, а также конденсаты из альб-сеноманских отложений вероятнее всего генерированы зрелым террагенным и/или смешанным ОВ, которое накапливалось в слабо- и умеренно-восстановительных условиях. Их источником могли быть обогащенные катагенно зрелым ОВ нижнесреднеюрские, главным образом, зимняя, шараповская, китербютская, лайдинская и малышевская свиты (Чахмахчев и др., 1995; Конторович и др., 20136; Chakhmakhchev et al., 1994; Fursenko, Kim, 2019). Нельзя исключать также смешивание УВ флюидов из разных источников при формировании залежей нафтидов смешанного генотипа, в первую очередь в меловых отложениях. Аквагенные УВ флюиды из меловых залежей центральных и южных районов п-ва Ямал, вероятно, образованы за счет ОВ баженовской (K_{1b} – J_{3v}) свиты и аквагенных прослоев малышевской (J₂) свиты (Воробьева и др., 1992; Чахмахчев и др., 1995; Конторович и др., 20136; Chakhmakhchev et al., 1994; Katz et al., 2003). Нефти и конденсаты разных генотипов Енисей-Хатангского района и прилегающей восточной части п-ва Гыдан более четко стратифицированы по разрезу. Нефти террагенного генотипа локализованы в среднеюрских залежах. Источником этих нефтей считают преимущественно высокозрелое окисленное террагенное ОВ нижней и средней юры (Филипцов и др., 2006; Ларичев и др., 2003; Гончаров и др., 20096; Афанасенков и др., 2019). Согласно распределению УВ-биомаркеров террагенный генезис или его участие отмечается для УВ флюидов из нижнемеловых залежей Горчинского (Афанасенков и др., 2019) и Казанцевского (Родченко, 2016) месторождений. В качестве источников аквагенных нефтей нижнемеловых залежей Енисей-Хатангского района в первую очередь рассматривают обогащенные аквагенным ОВ прослои верхнеюрских яновстанской и гольчихинской свит (Дахнова и др., 2009; Гончаров и др., 2010, 2011; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2019), которые захоронялись в слабо- и умеренно-восстановительных обстановках. Возможным источником некоторых аквагенных нефтей Енисей-Хатангского района могли быть глинистые прослои нижнехетской и шуратовской свит (К₁) (Дахнова и др., 2009; Ким, Родченко, 2013; Родченко, 2016). Однако по мнению И.В. Гончарова с коллегами (2010) низкий генерационный потенциал и различия между молекулярными параметрами нефтей (Ванкорское месторождение) и би-



Рис. 4. Диаграмма Бернарда для углеводородных газов севера Западной Сибири. Примечание: данные по составу УВ газов соответствуют работам (Алексеев и др., 1972; Немченко и др., 1999; Cramer et al., 1999; Milkov, 2010).

тумоидов этой толщи не позволяют считать их источником промышленных УВ залежей.

Большинство исследователей считает, что основная масса нефтей и конденсатов апт-альб-сеноманских залежей подверглась биодеградации (Воробьева и др., 1992; Дахнова и др., 2009; Гончаров, 2011; Шевченко и др., 2016; Афанасенков и др., 2019), а согласно работе (Oblasov et al., 2018) их можно обнаружить и в нижнемеловых залежах. По мнению многих исследователей (Стасова и др., 2005; Соболева и др., 2019; Фурсенко, Ким, 2019; Katz et al., 2003) вариации физико-химических

свойств УВ флюидов (плотность, вязкость, фракционный состав, содержание серы, САВ и УВ) по разрезу и по плошали в значительной мере обусловлены не генетическими причинами, а вторичными преобразованиями (биодеградация, миграционные процессы). Биодеградация нефтей сопровождается значительным увеличением их плотности, вязкости, содержания САВ, нафтенов, снижением содержания низкокипящих фракций, увеличением температур начала кипения и т.п. Миграционные процессы (фильтрация, фазоворетроградные процессы, сорбция-десорбция и т.д.) действуют разнонаправленно, что вместе с многостадийностью массопереноса УВ смесей при формировании залежей нивелирует изменения базовых качеств УВ флюидов.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ И ИХ ИСТОЧНИКИ

Северные и арктические районы Западной Сибири являются крупнейшим газопроизводящим районом мира. Основная масса газовых залежей локализована в меловых отложениях, главным образом в ее верхней — апт-сеноманской части.

Свободные газы нижне-среднеюрских залежей арктических районов по составу соответствуют исходному преимущественно террагенному ОВ и высокому уровню его зрелости. В качестве их источников рассматривают обогащенные углистым органическим веществом отложения триаса – средней юры (Вышемирский, Конторович, 1998; Ермилов и др., 2004). Это в основном сухие газы (содержание метана, как правило, составляет более 95%) с низкими содержаниями гомологов метана (<5%) и неуглеводородных газов (не более 1–2%) (Ермилов и др., 2004). Газы газоконденсатных залежей имеют более широкий разброс параметров компонентного состава. В нижнемеловых и верхнеюрских залежах свободные газы характеризуются обогащенностью гомологами метана (5-15%), которую объясняют значительным участием в образовании этих газов аквагенного органического вещества, в первую очередь баженовской свиты и ее возрастных аналогов (Ермилов и др., 2004; Скоробогатов и др., 2003; Скоробогатов, Строганов, 2006). Углерод метана газов из залежей в возрастном диапазоне от нижней юры до нижнего мела обогащен изотопом ¹³С (рис. 4) (δ¹³C_{CH4} –40...–32‰) (Конторович и др., 1980; Полякова и др., 1986; Прасолов 1990; Немченко и др., 1998; Ермилов и др., 2004), что указывает на стадию термокаталитического преообразования исходного ОВ (Галимов, 1989), соответствующую главной зоне нефтеобразования и глубинной зоне газообразования.

Газовые залежи альб-сеноманского комплекса рассматриваемого района содержат сухие газы с легким изотопным составом, значительно легче по

сравнению с газами нижнего мела и юры (рис. 4). Вопрос о механизме и источниках их формирования многие голы остается лискуссионным. В.И. Ермаков с коллегами (1970), опираясь на очень легкий изотопный состав углерода метана (≤-60‰), считали, что эти газы образовались при микробиальном разложении ОВ сеномана на этапе диагенеза. Позднее было установлено, что изотопный состав метана этих залежей, как правило, более тяжелый (δ¹³C_{CH4} -60...-45%*о*) (Конторович и др., 1980; Прасолов, 1990; Галимов, 1995; Немченко и др., 1999; Ермилов и др., 2004). Используя закономерности изменения изотопного состава углерода ОВ Э.М. Галимов (1989) показал, что значения $\delta^{13}C_{CH_4}$ –55...–50‰ свидетельствуют о раннека-тагенном уровне преобразования OB как террагенного, так и аквагенного генотипа. Соответственно, исходя из глубинной зональности газообразования и наличия газоматеринских толщ, многие исследователи считают, что основная масса сеноманских газов образовалась за счет террагенного ОВ апт-альбских отложений, испытавшего начальный катагенез (Конторович и др., 1975, 1980; Галимов, 1995; Немченко и др., 1999; Строганов, Скоробогатов, 2004).

В работах (Конторович и др., 1975, 1980; Кругликов и др., 1980) предполагается, что газы альбсеноманских отложений могли формироваться из двух источников: за счет апт-альбских отложений с ОВ ранних стадий катагенеза и из сильно преобразованного ОВ юрских пород. Эти предположения подтверждаются результатами бассейнового моделирования нефтегазообразования в пределах п-вов Ямал и Гыдан (Конторович и др., 2013б). Кроме того, образованием альб-сеноманских газов из нескольких источников, находящихся на разных стадиях катагенеза, можно объяснить, что в их составе наряду с изотопно легким метаном обнаружен метан с тяжелым изотопным составом углерода (-42...-38‰), подобным метану среднеюрских газов (Прасолов, 1990; Ермилов и др., 2004). Согласно расчетам В.С. Вышемирского и А.Э. Конторовича (1998) в альб-сеноманском нефтегазоносном комплексе содержится не менее 45% газа, которое эмигрировало из триассреднеюрских отложений. Помимо публикации

(Ермаков, 1970) очень низкие значения $\delta^{13}C_{CH_4}$ (<-60‰) для некоторых альб-сеноманских газов показаны в исследованиях (Конторович и др., 1980; Немченко и др., 1999; Ермилов и др., 2004). Поэтому в работах (Гончаров и др., 1983, 2011; Milkov, 2010; Oblasov et al., 2018) развиваются представления о "вторичном" микробиальном происхождении этих сухих изотопно легких газов (рис. 4). Основным процессом, за счет которого могли генерироваться такие газы, рассматривают анаэробную биодеградацию нефтей метаногенерирующими бактериями. Таким образом значи-

тельная роль в формировании уникальных аптальб-сеноманских залежей УВ газов в северных и арктических районах Западной Сибири отводится газам ранней генерации, которые образуются из углистого ОВ в начале его термокаталитического преобразования (Конторович и др., 1975, 1980, 1994а, 20136; Строганов, Скоробогатов, 2004). Благоприятными для аккумуляции этих газов в залежах являются следующие факторы: присутствие в разрезе мощных угленосных нижнемеловых отложений с высоким содержанием C_{opr} (до 5–10%), достигших начала ГЗН, наличие на момент газогенерации структурных ловушек и качественных флюидоупоров (турон-палеоген, мощность >500 м), предотвращающих рассеивание газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе юры и мела арктических районов Западной Сибири наблюдается значительный по мощности комплекс пород, которые рассматривают в качестве нефтегазоматеринских. Основными нефтематеринскими толщами считают верхнеюрскую баженовскую свиту (п-в Ямал), верхи гольчихинской (п-в Гыдан и прилегающая северо-западная часть Енисей-Хатангского района) и среднюю часть яновстанской (юго-запад Енисей-Хатангский района) свит. Эти породы обогащены преимущественно аквагенным ОВ, зрелость которого соответствует уровню ГЗН – началу ГЗГ. В отличие от классической баженовской свиты центральных районов для верхнеюрского нефтематеринского аквагенного ОВ арктических районов Западной Сибири отмечают примесь террагенной органики и признаки окисленности в диагенезе, обусловленные преобладанием прибрежно-морских условий накопления ОВ в сочетании с близостью источников сноса осадочного материала, что отражается как на ОВ, так и на составе нефтей аквагенного генотипа, генерированных этими толщами. Нефти и конденсаты, генетически связанные с верхнеюрскими нефтематеринскими породами, аккумулированы главным образом в залежах нижнего мела. В составе нижнесреднеюрских отложений к нефтематеринским относят зимнюю, шараповскую, китербютскую, лайдинскую и малышевскую свиты, обогащенные смешанным высокозрелым ОВ. В Енисей-Хатангском районе и на востоке п-ва Гыдан нефти и конденсаты, генерированные этими толщами обнаружены, в основном, в среднеюрских залежах. На п-ве Ямал и в западной части п-ва Гыдан они аккумулированы как в юрских, так и в меловых отложениях. Способностью к нефтегенерации, вероятно, обладают обогащенные аквагенным ОВ глинистые прослои верхнеюрских сиговской и абалакской свит, а также глины низов нижнего мела (нижнехетская, шуратовская и ахская свиты), нефтегенерационные свойства которых изучены недостаточно детально.

В опубликованных исследованиях практически весь юрско-меловой комплекс пород рассматривается как газопроизводящий. Однако основным поставшиком УВ газов в залежи арктических районов Западной Сибири считают нижнесреднеюрские отложения с высокозрелым преимущественно террагенным ОВ. Обогащенные ОВ, в том числе и аквагенным, верхнеюрские отложения также внесли существенный вклад в формирование уникальной газоносности региона. В апт-альб-сеноманских газовых залежах значительна роль сухих, изотопно легких газов, образованных на начальных стадиях катагенеза из террагенного (углистого) ОВ меловых отложений. В качестве вероятных источников этих газов рассматривают УВ газы. преимушественно метан, образующийся при биодеградации нефтей. Соответственно, вопрос о генезисе аптальб-сеноманских газов остается дискуссионным.

Очаги нефтегазогенерации рассматриваемого района локализованы в наиболее погруженных, депрессионных зонах. Поставщиком УВ в залежи Ванкорской группы считают юрско-меловые отложения Большехетской мегасинеклизы. УВ флюиды Енисей-Хатангского района, локализованные севернее Ванкорского месторождения. вероятнее всего формировались за счет нефтегазогенерации в пределах одноименного прогиба. Нефти, газы и конденсаты п-ва Ямал и западной части п-ва Гыдан могли эмигрировать из крупных отрицательных тектонических структур, которые выделяют в акватории Карского моря и на п-ве Гыдан. Следует отметить, что геохимия ОВ осадочных толщ в пределах двух последних очагов не исследована из-за низкой разбуренности и, как следствие, недоступности кернового материала. Для оценки масштабов нефтегазогенерации в них используются расчетные геохимические параметры, что существенно снижает достоверность этих работ. Установлено, что ОВ юрско-меловых отложений весьма неоднородно распределено по площади и по разрезу. Это касается как его концентраций в породах, так и его генерационных характеристик, зависящих в первую очередь от фациально-генетического типа и уровня катагенетической зрелости. Слабоизученным, зачастую охарактеризованным единичными анализами, остается ОВ нижнесреднеюрских и меловых отложений. Разрозненный, слабо детализированный аналитический материал приводит к большим вариациям в оценках времени и масштабов нефтегазогенерации в юрско-меловом комплексе, которые приводятся в последних публикациях по бассейновому моделированию. Соответственно, существует необходимость в детализации геохимических исследований юрско-меловых отложений в первую очередь наиболее северных участков рассматриваемого района.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-15-50119\19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Крылова Т.А. (1972) Изотопный состав углерода газообразных углеводородов и условия образования залежей природного газа. *Советская геология.* (4), 35-47.

Афанасенков А.П., Петров А.Л., Грайзер Э.М. (2018) Геохимическая характеристика и нефтегенерационный потенциал мезозойских отложений Гыданской и Енисей-Хатангской областей. *Геология нефти и газа*. (6), 109-127.

Афанасенков А.П., Жеглова Т.П., Петров А.Л. (2019) Углеводороды-биомаркеры и изотопный состав углерода битумоидов и нефтей мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангской нефтегазоносной области. *Георесурсы.* **21**(1), 47-63.

Борисова Л.С., Косяков Д.В., Красавчиков В.О., Фурсенко Е.А. (2011) Региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей нижнего мела (берриас – готерив) Западной Сибири. *Геология нефти и газа*. (5), 56-63.

Болдушевская Л.Н. (2001) Геохимические критерии прогноза нефтегазоносности мезозойских отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба и северовостока Западно-Сибирской плиты. Дис. ... канд. геол.мин. наук. Красноярск: КНИИГиМС, 206 с.

Бостриков О.И., Ларичев А.И. (2016) Геохимические аспекты изучения нижнесреднеюрских отложений Западно-Сибирской плиты в связи с оценкой их УВ-потенциала. *Нефтегазовая геология. Теория и практика.* **6**(3), 1-19. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пунанова В.Г., Руси-

нова Г.В., Петров А.А. (1992) Биометки нефтей Западной Сибири. *Нефтехимия*. **32**(5), 405-420.

Вышемирский В.С., Конторович А.Э. (1998) Эволюция образования углеводородных газов в истории Земли. *Геология и геофизика*. **39**(10), 1392-1401.

Галимов Э.М. (1989) Источники и механизмы образования углеводородных газов в осадочных породах. *Геохимия*. (2), 163-180.

Галимов Э.М. (1995) Генезис газов на севере Западной Сибири по данным δ^{13} С и δ Н метана. *ДАН*. **342**(3), 371-374.

Гончаров И.В., Крашин Д.И., Шпильман К.А. (1983) О природе нефтей и газов севера Тюменской области. *Геология нефти и газа.* (3), 34-38.

Гончаров И.В., Кринин В.А., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В. (2009а) К вопросу о генерационном потенциале яновстанской свиты северо-востока Западной Сибири. *Материалы VII Международной конференции "Химия нефти и газа"* (г. Томск 21–26 октября 2009). Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 26-30.

Гончаров, И.В. Кринин В.А., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В. (2009б) Геохимия нефтей юрско-меловых отложений района Ванкорского месторождения. *Материалы VII Международной конференции "Химия нефти и газа"* (г. Томск 21–26 октября 2009). Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 204-208.

Гончаров И.В., Кринин В.А., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В. (2010) Нефти нижнехетской свиты Ванкорского месторождения и источник их генерации. Успехи органической геохимии: материалы Всероссийской научной конференции (г. Новосибирск 11– 15 октября 2010). (Ред. А.Э. Конторович). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 100-104. Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Кринин В.А., Ошмарин Р.А. (2011) Природа нефтей района Ванкорского месторождения. *Нефтяное хозяйство*. (3), 12-17.

Гордадзе Г.Н., Чахмахчев В.А., Тихомиров В.И. (2004) Геохимическая типизация газоконденсатов нижнемаловых пластов Ямбургского месторождения Западной Сибири. *Нефтехимия*. **44**(3), 171-179.

Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р., Пошибаев В.В., Гаянова А.А., Постников А.В., Постников а О.В. (2019) Исследование строения бензольных, спирто-бензольных смол и керогена органического вещества пород (на примере пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова). *Нефтехи-мия.* **59**(6), 618-631.

Гурари Ф.Г. (2003) Строение и условия образования клиноформ неокомских отложений Западно-Сибирской плиты (история становления представлений). Новосибирск: СНИИГГиМС, 140 с.

Гурари Ф.Г., Девятов В.П., Демин В.И., Еханин А.Е., Казаков А.М., Касаткина Г.В., Курушин Н.И., Могучева Н.К., Сапьяник В.В., Серебренникова О.В., Смирнов Л.В., Смирнова Л.Г., Сурков В.С., Сысолова Г.Г., Шиганова О.В. (2005) *Геологическое строение и* нефтегазоносность нижней— средней юры Западно-Сибирской провинции. Новосибирск: Наука, 156 с.

Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Нечитайло Г.С., Назарова Е.С., Мялкина Ю.А. (2009) Геохимия и генезис нефтей Ванкорского месторождения. *Геология нефти и газа*. (5), 30-37.

Дешин А.А., Сафронов П.И., Бурштейн Л.М. (2017) Оценка времени реализации главной фазы нефтеобразования в средне-верхнеюрских отложениях севера Западной Сибири. *Геология нефти и газа*. (4), 33-44.

Дешин А.А., Бурштейн Л.М. (2018) Оценка масштабов генерации углеводородов в средне-верхнеюрских отложениях севера Западной Сибири. *Нефтегазовая геология. Теория и практика.* **13**(3), 1-15.

Ермаков В.И., Лебедев В.С., Немченко Н.Н., Ровенская А.С., Грачев А.В. (1970) Изотопный состав углерода природных газов севера Западно-Сибирской низменности в связи с вопросами их генезиса. ДАН СССР. **190**(3), 683-686.

Ермилов О.М., Карагодин Ю.Н., Конторович А.Э., Тер-Саакян Ю.Г., Агалаков С.Е., Беляев С.Ю., Борисова Л.С., Букреева Г.Ф., Бурштейн Л.М., Гордеев В.Н. Дмитрук В.В., Жилина И.В., Конторович В.А., Красавчиков В.О., Супруненко О.И., Чупова И.М., Фурсенко Е.А. (2004) Особенности геологического строения и разработки уникальных залежей газа крайнего севера Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 141 с.

Казаков А.М., Константинов А.Г., Курушин Н.И., Могучева Н.К., Соболев Е.С., Фрадкина А.Ф., Ядренкин А.В., Девятов В.П., Смирнов Л.В. (2002) Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Триасовая система. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "ГЕО", 322 с.

Казаненков В.А., Ершов С.В., Рыжкова С.В., Борисов Е.В., Пономарева Е.В., Попова Н.И., Шапорина М.Н. (2014) Геологическое строение и нефтегазоносность региональных резервуаров юры и мела в Карско-Ямальском регионе и прогноз распределения в них углеводородов. *Геология нефти и газа*. (1), 29-51.

Казаненков В.А., Фурсенко Е.А., Шапорина М.Н. (2018) Закономерности изменения физико-химических свойств нефтей и конденсатов из залежей тюменской и малышевской свит Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. *Нефтегазовая геология. Теория* и практика. **13**(2), 1-22.

Ким Н.С., Родченко А.П. (2013) Органическая геохимия и нефтегазогенерационный потенциал юрских и меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геология и геофизика*. **54**(8), 1236-1252.

Кислухин И.В. (2012) Особенности геологического строения и нефтегазоносность юрско-неокомских отложений полуострова Ямал. Тюмень: ТюмГНГУ, 116 с. Клещев К.А., Шеин В.С. (2010) Нефтяные и газовые месторождения России. Книга вторая — азиатская часть России. М.: ВНИГНИ, 720 с.

Конторович А.Э. (1976) Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М.: Недра, 248 с. Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К., Сурков В.С., Трофимук А.А., Эрвье Ю.Г. (1975) Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 680 с.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И., Стасова О.Ф., Фомичев А.С., Андрусевич В.Е., Бабина Н.М., Мельникова В.М., Липницкая Л.Ф., Озеранская Л.Ф., Шевченко А.А. (1980) Геохимические критерии нефтегазоносности и условия формирования скоплений нефти и газа мезозойских отложений севера Западно-Сибирской плиты. *Критерии прогноза нефтегазоносности провинций Сибири. Сб. науч. тр. СНИ-*ИГГиМС Вып. 283 (Под ред. Конторович А.Э., Растегин А.А.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 86-127.

Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А., Афанасьев С.А., Гайдебурова Е.А., Гребенюк В.В., Данилова В.П., Запивалов Н.П., Иванов И.А., Казанский Ю.П., Карагодин Ю.Н., Каштанов В.А., Конторович В.А., Краснов В.И., Левчук М.А., Меленевский В.Н., Москвин В.И., Смирнов Л.В., Старосельцев В.С., Фомин А.Н., Фомичев А.С. (1994а) Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 2. Западно-Сибирский бассейн. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, СНИИГГиМС, 201 с.

Конторович А.Э., Гребенюк В.В., Кузнецов Л.Л., Куликов Д.П., Хмелевский В.Б., Азарнов А.Н., Накаряков В.Д., Полякова И.Д., Сибгатуллин В.Г., Соболева Е.И., Старосельцев В.С., Степаненко Г.Ф. (1994б) Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 3. Енисей-Хатангский бассейн. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, СНИИГГиМС, 71 с.

Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайденбурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. (2013а) Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде. *Геология и геофизика.* **54**(8), 972-1012.

Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Малышева Н.А., Сафронов П.И., Гуськов С.А., Ершов С.В., Казаненков В.А., Ким Н.С., Конторович В.А., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Лившиц В.Р., Поляков А.А., Скворцов М.Б. (2013б) Историко-геологическое моделирование процессов нафтидогенеза в мезозойскокайнозойском осадочном бассейне Карского моря (бассейновое моделирование). *Геология и геофизика*. **54**(8), 1179-1226.

Конторович А.Э., Ершов С.В., Казаненков В.А., Карогодин Ю.Н., Конторович В.А., Лебедева Н.К., Ники-

тенко Б.Л., Попова Н.И., Шурыгин Б.Н. (2014) Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в меловом периоде. *Геология и геофизика*. **55**(5–6), 745-776. Конторович А.Э., Пономарева Е.В., Бурштейн Л.М., Глинских В.Н., Ким Н.С., Костырева Е.А., Павлова М.А., Родченко А.П., Ян П.А. (2018) Распределение органического вещества в породах баженовского горизонта (Западная Сибирь). *Геология и геофизика*. **59**(3), 357-371.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н.М., Рыжкова С.В., Созинов С.А., Фомин А.Н., Лившиц В.Р. (2019) Геохимия и катагенетические превращения керогена баженовского горизонта. *Геохимия.* **64**(6), 585-593.

Kontorovich A. E., Bogorodskaya L.I., Borisova L.S., Burshtein L.M., Ismagilov Z.P., Efimova O.S., Kostyreva E.A., Lemina N.M., Ryzhkova S.V., Sozinov S.A., Fomin A.N. (2019) Geochemistry and Catagenetic Transformations of Kerogen from the Bazhenov Horizon. *Geochem. Int.* **57**(6), 621-634.

Кругликов Н.М., Лобков В.А., Прасолов Э.М., Тихомиров В.В., Яковлев О.Н. (1980) Особенности геохимии газов Западной Сибири как показатель условий скопления углеводородов. Условия нефтегазоносности и особенности формирования месторождений нефти и газа на Западно-Сибирской плите (Под ред. Евсеев Г.П.). Л.: ВНИГРИ, 75-92.

Ларичев А.И., Рязанова Т.А., Меленевский В.Н., Сухоручко В.И., Чуйкова Т.Э., Видик С.В., Соловьева Н.С. (2003) Органическая геохимия среднеюрско-нижнемелового разреза восточного борта Большехетской впадины. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. (11), 4-13.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1987) Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М.: Наука, 144.

Лопатин Н.В., Емец Т.П., Зубайраев С.Л., Литвинова В.Н. (1987) Углеводородный потенциал баженовской свиты Западной Сибри в свете данных пиролиза. *Геология и геофизика*. (7), 25-31.

Лопатин Н.В., Мойя М.А., Емец Т.П. (1992) Об изотопно-геохимической характеристике нефтей и органического вещества глин тюменской свиты Западно-Сибирского бассейна. *Геология нефти и газа*. (4), 24-29. Немченко Н.Н., Ровенская А.С., Шоелл М. (1999) Происхождение природных газов гигантских газовых залежей севера Западной Сибири. *Геология нефти и газа*. (1–2), 45-56.

Никитенко Б.Л. (2009) Стратиграфия, палеобиогеография и биофации юры Сибири по микрофауне (фораминиферы и остракоды). Новосибирск: Параллель, 680 с.

Никитенко Б.Л., Девятов В.П., Родченко А.П., Левчук Л.К., Пещевицкая Е.Б., Фурсенко Е.А. (2020) Гольчихинская свита (верхи бата – низы бореального берриаса) Енисей-Хатангского прогиба (запад Северо-Сибирской низменности). *Геология и геофизика*. **61**(4), 508-526.

Петров А.А. (1994) Геохимическая типизация нефтей. *Геохимия*. (6), 876-891.

Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.И., Степаненко Г.Ф. (1986) Геохимические критерии нефтегазоносности севера Сибирской платформы. Геология и нефтегазоносность Енисей-Хатангского бассейна. М.: Наука, 119-132. Попов С.А., Исаев В.И. (2011) Моделирование нафтидогенеза Южного Ямала. *Геофизический журн.* **33**(2), 80-104.

Постановления межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. Выпуск 36 (2006) (Под ред. Жамойда А.И.). СПб: ВСЕГЕИ, 64 с.

Прасолов Э.М. (1990) Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 283 с.

Решение 6-го Межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири (2004) (Под ред. Гурари Ф.Г.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 114 с.

Родченко А.П. (2016) Геохимия органического вещества верхнеюрских отложений северо-востока Западной Сибири и генезис меловых нефтей региона. *Геология нефти и газа*. (6), 107-118.

Сафронов П.И., Ершов С.В., Ким Н.С., Фомин А.Н. (2011) Моделирование процессов генерации, миграции и аккумуляции углеводородов в юрских и меловых комплексах Енисей-Хатангского бассейна. *Геология нефти и газа.* (5), 49-55.

Скоробогатов В.А., Строганов Л.В. (2006) Гыдан: геологическое строение, ресурсы углеводородов, будущее... М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 261 с.

Скоробогатов В.А., Строганов Л.В., Копеев В.Д. (2003) Геологическое строение и газонефтеносность Ямала. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 352 с.

Соболева Е.В., Большакова М.А., Корнева Т.Н., Натитник И.М., Мальцев В.В., Санникова И.А., Сауткин Р.С. (2019) Влияние геолого-геохимических условий формирования залежей на состав и свойства углеводородных флюидов (на примере Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения). *Георесурсы.* **21**(2), 190-202.

Соболева Е.В., Строганов Л.В. (1993) Генетические особенности и перспективы поисков нефтяных скоплений на Ямале. *Геология нефти и газа*. (6), 6-10.

Стасова О.Ф., Андрусевич В.Е. (1981) Типы нефтей и конденсатов в мезозойских отложениях севера Западно-Сибирской плиты. Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири. Сб. науч. тр. СНИИГГиМСа. Вып. 288 (Под ред. Конторовича А.Э., Фомичева А.С.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 29-36. Стасова О.Ф. Фомичев А.С., Ларичкина Н.И., Чека-

нов В.И. (2005) Типы нефтей нижнемеловых и верхнеюрских отложений восточной части Большехетской впадины и Мангазейской зоны поднятий. *Технологии ТЭК.* (3), 10-15.

Строганов Л. В. (1989) Генетическая зональность размещения газоконденсатных залежей и прогноз нефтегазоносности п-ова Ямал. *Геология нефти и газа*. (4), 12-15.

Строганов Л.В., Скоробогатов В.А. (2004) Газы и нефти ранней генерации Западной Сибири. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 415 с.

Ступакова А.В., Казанин Г.С., Иванов Г.И., Кирюхина Т.А., Курасов И.А., Мальцев В.В., Павлов С.П., Ульянов Г.В. (2014) Моделирование процессов образования углеводородов на территории Южно-Карской впадины. *Разведка и охрана недр.* (4), 47-51.

Ульянов Г.В. (2011) Геолого-геохимические предпосылки газонефтеносности юрских отложений Южно-Карской впадины. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 24 с.

Филипцов Ю.А., Болдушевская Л.Н., Конторович А.А., Кринин В.А. (1998) Катагенез органического вещества

и фазовый состав залежей углеводородов северо-западного обрамления Сибирской платформы. *Геология нефти и газа*. (12), 25-33.

Филипцов Ю.А., Давыдова И.В., Болдушевская Л.Н., Данилова В.П., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2006) Взаимосвязь материнских пород и нефтей в мезозойских отложениях северо-востока Западно-Сибирской плиты на основе изучения углеводородов-биомаркеров и катагенеза органического вещества. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.* (5–6), 52-57.

Фомин А.Н. (2011) Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 331 с.

Чахмахчев А.В., Сузуки Н., Чахмахчев В.А. (1995) Углеводороды-биомаркеры при геохимической оценке перспектив нефтегазоносности Ямала. *Геохимия*. (5), 665-676. Шадрина Е.С., Самойленко В.В., Гончаров И.В. (2018) Природа нефтей и газов Гыданского полуострова. *Материалы X Международной конференции "Химия нефти и газа"* (г. Томск 1–5 октября 2018). Томск: Издательский Дом ТГУ, 704-704.

Шевченко Н.П., Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Карташов Е.В. Геохимия бензиновых фракций конденсатов полуострова Ямал. *Материалы XII международного научного конгресса "Интерэкспо ГЕО-Сибирь 2016"* (г. Новосибирск 18–22 апреля 2016). Новосибирск: СГУГиТ, 180-184.

Chakhmakhchev A., Sampei Y., Suzuki N. (1994) Geochemical characteristics of oils and source rocks in the Yamal peninsula, West Siberia, Russia. *Organic Geochem*. **22**(2), 311-322.

Cramer B., Poelchau H.S., Gerling P., Lopatin N.V., Littke R. (1999) Methane released from groundwater: the source of natural gas accumulations in northern West Siberia. *Marine Petrol Geology*. **16**(3), 225-244.

Fursenko E.A., Kim N.S. (2019) Geochemistry of Condensates of Maloyamal'skoe Field (Yamal Peninsula, Western Siberia). *Petroleum Chemistry*. **59**(10), 1138-1146.

Katz B.J., Robison C.R., Chakhmakhchev A.V. (2003) Aspects of hydrocarbon charge of the petroleum system of the Yamal Peninsula, West Siberia basin. *International J. Coal Geology.* **54**(1–2), 155-164.

Milkov A.V. (2010) Methanogenic biodegradation of petroleum in the West Siberia basin (Russia): significance for formation of giant Cenomanian gas pools. *AAPG Bulletin*. **94**(10), 1485-1541.

Oblasov N.V., Goncharov I.V., Samoilenko V.V., van Graas G.W. (2018) Biodegradation in the Nkh 3-4 reservoir at Vankor Field (West Siberia Basin, Russia) is strongly controlled by rock properties. *Organic Geochem.* **119**, 36-49. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Biomarker Guide*. Second Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p.

Samoilenko V.V., Shadrina E.S., Goncharov I.V., Oblasov N.V., Veklich M.A., Zherdeva A.V. The origin of hydrocarbon fluids and features of the formation of oil and gas fields in the Gydan peninsula. Materials of 29th IMOG (Gothenburg, 1–6 сентября 2019). EAGE, 1-2.

Seifert W., Moldowan J. (1981) Paleoreconstruction by Biological Markers. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**(6), 783-794.

Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotopes systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geology*. (161), 291-314.

БАЗИТОВЫЕ РАСПЛАВЫ КАЛИЕВОГО И НАТРИЕВОГО ТИПА ЩЕЛОЧНОСТИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ВУЛКАНА ВУЛЬТУРЕ, ИТАЛИЯ: ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КЛИНОПИРОКСЕНЕ ГАЮИНОВЫХ ФОИДИТОВ

© 2021 г. Л. И. Панина^{*a*, *}, А. Т. Исакова^{*a*, **}, Ф. Стоппа^{*b*, ****}, М. А. Рябуха^{*a*, ***}

^{*a*}Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^{*b*}D'Annunzio University of Chieti-Pescara, Dipartimento di scienze psicologiche, della salute e del territorio, via dei Vestini, 30, Chieti Scalo, 66013 Italy

> *e-mail: panina@igm.nsc.ru **e-mail: atnikolaeva@igm.nsc.ru ***e-mail: marya.ryabukha@mail.ru ****e-mail: fstoppa@unich.it Поступила в редакцию 04.09.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

В статье рассматриваются результаты изучения первичных расплавных включений в мегакристах и вкрапленниках клинопироксена гаюиновых фоидитов из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture-San Michele вулкана Вультуре (Италия). Порода состоит из мегакристов и многочисленных однородных и зональных вкрапленников клинопироксена, редких зерен плагиоклаза, флогопита, гаюина, анальцима, лейцита, апатита, магнетита, стекла. Химический состав клинопироксена по N. Morimoto (1989) соответствует диопсиду. Законсервированные в клинопироксенах расплавные включения гомогенизируются в мегакристах при 1200–1190°C, во вкрапленниках – 1190–1170°C, имеют базитовый состав калиевого и натриевого типа щелочности. При сравнительно близких количествах глинозема и близкой магнезиальности Na-расплавы по сравнению с калиевыми содержат больше Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, Cl и SO₃ и меньше Ba, воды. Оба типа щелочных базитовых расплавов обогащены некогерентными элементами на 1-2 порядка выше мантийных значений, но Na-расплавы обогащены несколько больше, чем калиевые. Высокий уровень концентрации несовместимых компонентов и некоторая деплетированность расплавов HREE относительно LREE свидетельствуют о вовлечении в магмогенерацию неистощенной мантии. Законсервированные во включениях расплавы натриевого и калиевого типов шелочности имеют разные значения индикаторных отношений Ta/Nb, Th/Yb, La/Nb, Y/Nb, Zr/Nb, Ti/Zr, Ti/Y, которые свидетельствуют о разном составе их родительских магм, разных мантийных источниках и разных степенях их плавления. Сделан вывод, что изучаемые гаюиновые фоидиты образовались из смешивающихся базитовых расплавов натриевого и калиевого типа щелочности, имеющих разные родительские магмы и разные мантийные источники.

Ключевые слова: вулкан Вультуре, гаюиновые фоидиты, расплавные включения, калиевые и натриевые базитовые расплавы, магматические источники

DOI: 10.31857/S0016752521120037

введение

Вулкан Вультуре располагается на юге Италии в 80 км к востоку от вулкана Везувий. Он значительно отличается от других вулканических комплексов разнообразием пород и специфичностью их минерального состава, характеризующимся незакономерно варьирующим химизмом (Ресcerillo, 2005; Melluso, Morra, 2011). Состав пород изменяется от высококалиевых шошонитов и лейцитсодержащих разновидностей до натриевых и натриево-калиевых пород базанит-трахитового типа. Характерной особенностью Вультуре является преобладание гаюин-содалитовой группы фельдшпатоидов над лейцитовой. Гаюинсодержащие породы являются преимущественно натриевыми (De Fino et al., 1986; Caggianelli et al., 1990). На Вультуре присутствуют также мелилитовые породы, в том числе их редкая уникальная разновидность — мелфиты, которые содержат: до 31 об. % клинопироксена, 26 об. % гаюина, 22 об. % лейцита, 4 об. % мелилита, 4 об. % нефелина, 4 об. % шпинели, а также менее 1–0.5 об. % апатита, граната, амфибола и слюды (Melluso et al., 1996). Формирование пород сопровождалось проявлением карбонатно-силикатной несмесимости (Solovova et al., 2005; Panina, Stoppa, 2009).

Широкое развитие в вулканитах Вультуре содалит-нозеан-гаюиновой группы минералов. присутствие пород разной основности и типа щелочности, а также незакономерно варьирующий состав породообразующих минералов позволили некоторым исследователям (De Fino et al., 1986; Peccerillo, 1998) связывать их образование с ассимиляцией родоначальной магмой коровых щелочных сульфатно-хлоридных соляных толщ. Однако данные по изотопам S, Sr и Nd, полученные другими авторами (Marini et al., 1994; Castorina et al., 2000; Becculava et al., 2002), свидетельствуют о мантийном происхождении материнской магмы. G. Rosatelli et al. (2000, 2007), исходя из ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношений в карбонатных глобулах, сёвитах и мантийном клинопироксене, полагают, что на образование пород Вультуре определенное влияние оказали процессы мантийного метасоматоза. G. Cavarretta и G. Lombardi (1990) на основе соотношений изотопов серы считают, что формирование Вультуре осуществлялось из нескольких магматических источников, а обогащение летучими компонентами расплавов произошло в процессе субдукции. Вариации изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в породах Вультуре позволили ряду авторов (Bell, 1998; Bell et al., 2006; De Astis et al., 2006) также допустить участие в формировании вулкана разных родительских магм из разных изотопных источников. Исходя из результатов минералогических и петрологических исследований, а также учитывая тектоническое положение вулкана Вультуре, L. Melluso et al. (1996) тоже пришли к выводу, что в формировании вулкана участвовали разные материнские магмы, имеющие различные мантийные источники. При изучении расплавных включений в минералах вулканитов были получены прямые данные об участии в формировании Вультуре магм разного типа щелочности. Было установлено (Solovova et al., 2005), что расплавные включения, законсервированные в оливине и клинопироксене оливин-лейцит-нефелинитовых бомб оз. Monticchio, имеют ультраосновной-основной состав натриевого типа щелочности. В калиевых оливиновых фоидитах из лавового потока Serra di Constantinopoli вулкана Вультуре во вкрапленниках клинопироксена были обнаружены (Panina, Stoppa, 2009) включения расплавов тефрит-фонолит-трахитового состава калиевого типа щелочности. Согласно геохимическим данным, генерация калиевой материнской магмы происходила при низкой степени плавления сравнительно однородного неистощенного мантийного источника, в котором присутствовал гранат. Вместе с тем оставались не понятны генетические связи между калиевыми и натриевыми расплавами и их магматическими источниками.

Для решения этих вопросов нами были исследованы натриевые гаюиновые фоидиты из лавового потока svs₁, расположенного в районе Гауди-

нелло и принадлежащего к субсинтеме¹ Vulture– San Michele (Giannandrea et al., 2004). От ранее изученных гаюинсодержащих калиевых оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (Panina, Stoppa, 2009) данная порода отличается Na-типом щелочности, отсутствием оливина и лейцита, присутствием анальцима и флогопита. Сопоставление результатов изучения расплавных включений в минералах гаюинсодержащих фоидитов натриевого и калиевого типа щелочности позволили выяснить особенности химического состава расплавов, участвовавших в их формировании, понять генетические связи и составить представление об источниках их материнских магм.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Вулкан Вультуре входит в состав Внутригорной ультращелочной провинции кальсилитсодержащих мелилититов и фоидитов, а также карбонатитов (Lavecchia, Creati, 2002). Вультуре (рис. 1) - это долгоживущий вулканический комплекс возрастом 700 тыс. лет, сформированный в сравнительно короткие периоды активности, отделенные длительными периодами покоя. Для него характерны три вулканических цикла (De Fino et al., 1986; Melluso et al., 1996; Stoppa, Principe, 1998; Becculava et al., 2002; Giannandrea et al., 2006; Principe, 2006). Ранний этап (710–750 тыс. лет) характеризуется образованием гаюинсодержащей фонолиттрахитовой пирокластики, заполнившей кальдеру размером 6×4.5 км, формированием куполов и эпикластитов, а также внедрением даек нефелиновых сиенитов в осадочные отложения. Второй этап активности (около 650 тыс. лет) включает пирокластические извержения и незначительные потоки лавы гаюин- и лейцитсодержащих тефритов, фонолитов, базанитов и фонотефритов, а также незначительный объем мелилититов и гаюинофиров. На этом этапе сформировался стратовулкан и суперсинтема вулкана Вультуре, в которую входит субсинтема Vulture-San Michele. Примечательно, что Вультуре является единственным большим вулканическим комплексом в Италии, содержащим содалитовую группу минералов в существенном количестве. В третий этап (141 ±

¹ Синтема — крупное подразделение хроностратиграфической шкалы, состоящее из более мелких литостратиграфических (свиты, пачки и т.д.), либо хроностратиграфических (ярусы) единиц.



Рис. 1. Схематическая карта вулкана Вультуре и расположение рассматриваемого лавового потока SVS₁ (отмечен звездой) по (Giannandrea et al., 2004). Условные обозначения: 1 -суперсинтема вулкана Vulture*, 2 -суперсинтема Молticchio**, 3 - вулканический центр, 4 -населенный пункт, 5 -тектонические границы, 6 - вертикальные разломы, 7 -взбросы и надвиги, 8 -край кратера, 9 -плиочетвертичные оползневые отложения, 10 -измененные переслаивающие туфовые и пепловые отложения с обломками осадочных пород и шпинелевых лерцолитов, 11 -массивные пирокластические туфовые и лапиллиевые отложения, 12 -пирокластические потоки из туфов и лапиллей, массивных брекчий, содержащие ультраосновные нодули, 13 - пемзовые осадки с анальцимовыми псевдоморфозами по лейциту и массивные пепловые и лапиллиевые отложения, 14 -массивные пирокластические отложения, 15 -лавовые отложения, 16 -пирокластические отложения, 17 - разовые осадки с анальцимовыми псевдоморфозами по лейниту и массивные пепловые и лапиллиевые отложения, 14 -массивные пирокластические отложения, 15 -лавовые отложения, 16 -пирокластические отложения, 17 -массивные потоки (фоидиты, тефрофоидиты, тефриты и базаниты), чередующиеся с массивными пирокластическими отложения, 16 -пирокластические лапилиевые и пепловые отложения тефрит-фоидитового состава, 17 -массивные пепловые отложения, 10 -выход источника минеральной воды. * Суперсинтема вулкана Vulture включает отложения субсинтем: 13 -Venture-San Michele, 16 -Rionero, 17 -Fara d'Olivo. ** Суперсинтема Monticchio включает породы субсинтем: 10 -Lago Grande, 12 -Masseria di Cuscito.

± 11 тыс. лет) образовались преимущественно туфовые отложения карбонатит-мелилититового состава (суперсинтема Monticchio). В этот период формировались также ийолиты, клинопироксениты, севиты-альвикиты, мелилитолиты, ункомпагриты и отмечались выбросы мантийных ксенолитов шпинелевых лерцолитов, нередко включающие верлитовые прожилки (Stoppa, Principe, 1998; Rosatelli et al., 2007).

Субсинтема Vulture—San Michele, в состав которой входят рассматриваемые нами гаюиновые фоидиты из лавового потока svs_1 , имеет возраст $601 \pm 7-629 \pm 4.7$ тыс. лет. Она состоит из 7 перекрывающихся лавовых потоков фоидитов, фонолитов и тефрифонолитов. Наиболее полно разрез вулканитов представлен в районе Гаудинелло, где и был произведен отбор наших образцов (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для реконструкции физико-химических условий образования гаюиновых фоидитов мы широко использовали *методы термобарогеохимии*, которые основаны на изучении расплавных и флюидных включений, законсервированных в минералах. Включения обладают уникальным свойством сохранять информацию о РТ-параметрах, составах, эволюции и флюидонасыщенности минералообразующих систем (Базарова и др., 1975; Реддер, 1984), которая в других случаях полностью или частично теряется в вещественном составе пород из-за наложенных процессов, широко распространенных в природных системах. Для термобарогеохимических исследований были подготовлены полированные с двух сторон пластинки, которые затем изучались в проходящем и отраженном свете на поляризационном микроскопе Olympus BX51. Прогрев включений осуществлялся в термокамере с силитовым нагревателем в воздушной среде при постоянном наблюдении за происходящими изменениями под микроскопом вплоть до 1300°С. Камера была откалибрована с использованием температур плавления чистых солей и металлов: К₂Сr₂O₇ (398°С), NaCl (800°С), Au (1065°С), Mn (1245°С). Точность определения температур составляла ±10°С. Скорость прогрева включений варьировала от 5-50°С/мин. с эпизодическими температурными выдержками 10-15 мин. Длительность опыта ограничивалась 1-1.5 ч. За температуру гомогенизации принимались значения, которые при повторных опытах оставались стабильными. Для последующего определения химического состава гомогенизированных включений их содержимое мгновенно закалялось.

Микрозондовый анализ был использован для выяснения химического состава породообразующих минералов, дочерних фаз и стекол в прогретых и непрогретых расплавных включениях. Анализ проводился на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca Camebax-micro в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. При анализе диаметр зондового пучка не превышал 2-3 мкм, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, сила тока – 30–40 нА. В качестве стандартов для калибровки микроанализатора использовались искусственные гомогенные стекла и минералы со строго установленными содержаниями отдельных элементов и составом, близким к составу анализированных образцов. Пределы обнаружений элементов (мас. %): 0.009 SiO₂, 0.036 TiO₂, 0.012 Al₂O₃, 0.019 FeO, 0.013 MgO, 0.022 MnO, 0.01 CaO, 0.02 Na₂O, 0.01 K₂O, 0.105 BaO, 0.019 SrO, 0.008 P₂O₅, 0.011 Cl, 0.011 SO₃. Погрешность анализа для крупных и однородных объектов составляла не больше 1.5–2%, а для определений состава включений она достигала 4-6%. Наиболее крупные из включений (30-50 мкм) и содержащие их минералы-хозяева были проанализированы на редкие и редкоземельные элементы и летучие (F и H₂O) с помощью метода вторично-ионной массспектрометрии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в филиале Физико-Технологического института РАН (ЯФ ФТИ РАН) в Ярославле. Была использована методика, детально описанная в работе А. В. Соболева (1996). Диаметр первичного пучка — 20 мкм, ток — 5—7 нА.

Для определения химического и микроэлементного состава пород использовались методы *рентгенофлуоресцентного анализа* на анализаторе *VRA-20R* и *масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой* (ИСП-МС) на масс-спектрометре *ELEMENT (Finnigan MAT)* в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЮИНОВЫХ ФОИДИТОВ

Порода состоит из мегакристов и многочисленных вкрапленников клинопироксена, редких небольших зёрен плагиоклаза, флогопита, гаюина, единичных выделений анальцима, апатита, магнетита и силикатного стекла. Структура породы — порфировая.

Мегакристы клинопироксена отмечаются в виде бесцветных и светло-зеленых обломков размером от сотых долей миллиметра до 10–15 мм. Вкрапленники обычно имеют гипидиоморфную и идиоморфную форму, образуют однородные и зональные выделения светло-зеленого, желто-зеленого и бурого цвета. В зональных вкрапленниках ядра более светлые или, наоборот, более темные по сравнению с каймами. Химический состав мегакристов и вкрапленников клинопироксена (табл. 1, ан. 1–6) высокомагнезиальный: их магнезиальность (Mg#) колеблется от 0.82 до 0.70. Наиболее железистыми являются вкрапленники желто-зеленого цвета.

По классификации Н.Л. Добрецова и др. (1971) мегакристы клинопироксена соответствуют диопсиду, вкрапленники свето-зеленого и бурого цвета — салит-авгиту, а желто-зеленой окраски — авгиту. По классификации N. Morimoto (1989) составы всех клинопироксенов отвечают диопсиду, что отчетливо фиксируется на рис. 2. В промежуточной зоне между ядрами и каймами зональных вкрапленников клинопироксена нередко отмечаются кристаллиты гаюина, плагиоклаза, апатита.

Флогопит присутствует в породе в небольшом количестве. Окраска его меняется в одном зерне от темно-бурой до желтовато-бурой. Химический состав минерала (табл. 1, ан. 8, 9) обогащен TiO_2 и BaO до 4–5.5 и 1.2–2.8 мас. %, соответственно.

Плагиоклаз отмечается в виде идиоморфных призматических и неправильных небольших зерен, а также в виде кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Состав его везде одинаков (табл. 1, ан. 10, 11) и отвечает битовниту. В нем в небольшом количестве (0.6–0.7 мас. %) присутствует FeO и около 1.0 мас. % SrO.

Гаюин встречается в виде небольших (15×20 , 20×20 мкм) зерен в стекловатой массе породы и кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Форма минерала округлая, изометричная, иногда частично ограненная или вытянутая. Обычно зерна окружены темным контуром. Химический состав зерен и кристаллитов примерно одинаков (табл. 1, ан. 12, 13), но в первых несколько больше Са и меньше Na.

Ортоклаз присутствует в виде дочерней фазы включений в клинопироксене. Он содержит (мас. %): 0.2 FeO, 0.3 CaO, 0.7 Na₂O, 0.6 BaO, 1.8 SrO (табл. 1, ан. 14).

Анальцим является очень редким минералом. Отмечается в виде очень мелких единичных зерен округлой формы. В химическом составе анальцима содержится до (мас. %): 0.7 FeO, 1.1 CaO и 2.5 K_2O (табл. 1, ан. 15, 16).

Апатит присутствует в породе в виде кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Форма его преимущественно вытянутая, ограненная, реже неправильная. В химическом составе (табл. 1, ан. 17) содержится до (мас. %) 0.3 FeO, 0.75 SrO, 0.64 Cl и 0.78 SO₃.

клинопироксен
аз из расплавных включений в
сристаллитов и дочерних фа
с минералов, к
породообразующих
IC. %)
ческий состав (ма
. Химь
Таблица 1

т аллина							ſ										
Компо-			Кли	одипони	ксен			Фло	ТИПО	Плаги	юклаз	Гак	НИС	Ортоклаз	Анал	ыцим	Апатит
нент	1(2)	2(6)	3(7)	4(4)	5(1)	6(11)	7(1)	8(3)	9(2)	10(1)	11(11)	12(3)	13(8)	14(1)	15(1)	16(1)	17(6)
SiO_2	49.58	46.22	47.59	47.59	47.06	44.98	42.74	36.14	35.73	47.59	47.45	34.01	33.16	63.27	54.66	57.69	1.04
TiO_2	1.18	1.11	1.45	1.44	1.42	2.24	1.84	3.97	5.50	0.03	0.03	0.03	0.02	Ι	Ι	Ι	0.04
Al_2O_3	5.14	7.06	6.78	6.71	6.88	69.6	11.23	16.28	17.04	32.77	32.86	27.62	26.82	20.98	28.22	27.40	0.01
FeO	5.60	7.37	8.07	7.66	7.12	8.22	10.75	11.73	12.44	0.57	0.69	0.23	0.40	0.20	0.30	0.72	0.31
MnO	0.07	0.12	0.22	0.26	0.09	0.21	0.26	0.16	0.32	Н.п.о.	0.01	0.01	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.07
MgO	14.75	13.73	11.98	12.52	13.16	10.76	9.50	18.18	14.05	0.06	0.05	0.05	0.10	0.03	Н.п.о	0.02	Н.п.о.
CaO	23.16	22.92	22.98	23.41	23.15	22.76	22.57	0.08	0.17	15.96	16.22	9.61	8.71	0.30	1.12	0.75	53.82
Na_2O	0.29	0.49	0.53	0.50	0.31	0.46	0.56	0.75	0.66	1.83	1.70	10.03	12.42	0.69	12.87	8.59	0.23
K_2O	0.03	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.03	0.01	Н.п.о.	8.07	7.99	0.16	0.18	2.40	2.62	13.71	0.91	2.55	0.01
BaO	0.04	0.09	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.28	2.81	Н.п.о.	0.05	Н.п.о	Н.п.о	0.63	Н.п.о.	Н.п.о.	0.02
SrO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.99	0.94	0.25	0.13	1.87	Н.п.о.	Н.п.о.	0.75
P_2O_5	0.04	Н.п.о.	0.08	0.07	0.05	0.02	0.11	0.01	0.03	0.06	0.07	0.07	0.13	0.13	Н.п.о.	0.02	39.53
C	I	I	I	I	I		I	0.06	0.07	Н.п.о.	Н.п.о.	1.42	1.14	Н.п.о.	0.02	0.03	0.64
SO_3	Ι	I	Ι	Ι	Ι		Ι	Н.п.о.	Н.п.о.	Ι	I	12.17	11.81	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.78
Сумма	99.88	99.11	99.76	100.16	99.27	99.35	99.46	96.71	96.81	100.02	100.25	97.90	97.48	101.81	98.10	97.77	97.20
0=CI	Ι	I	I	I	I	I	Ι	I	I	I	I	0.35	0.28	I	Ι	I	0.16
Сумма	99.88	99.11	99.76	100.16	99.27	99.35	99.46	96.71	96.81	100.02	100.27	97.55	97.20	101.81	98.10	97.77	97.04
Mg#	0.82	0.77	0.73	0.74	0.76	0.70	0.61	I	Ι	Ι	I	I	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι
Примеча вкраплен из включ фаза из р количест	ние. Кли ники: 4 - ений. Пл асплавнс зо проан	нопирокс - бурого, : агиоклаз: го включа	сен: 1 – ст 5 – светля 10 – зері ения. Ана инных зер	астло-зелс о-зеленог но; 11 – к альцим: 1 оен, "–" –	еные мега о цвета, 6 ристалли: 5 – зерно - элемент	кристы; 2 – желто- гы во вкра ; 16 – доч не анализ	— светло Зеленого апленник ерняя фа зировался	е ядро, 3 цвета; 7 - ах <i>Срх</i> . Г; за из расі і. Н.п.о	– темная – дочерня аюин: 12 плавного - ниже пр	кайма зол 1я фаза из – зерна, 1 включені едела обн	нальных в расплавн 3 – крист ия. Апати гаружения	краплени пых вклю аллиты в т: 17 – кр 4.	ников све чений. Ф. ю вкрапло исталлит	тло-зелено тогопит: 8 - энниках <i>С</i> ы во вкрап	го цвета; – зерна; 5 ж. Орток. лленникал	4-6 – одн 9 – дочерј лаз: 14 – ј х <i>Срх</i> . В с	ородные ние фазы точерняя кобках –
количест	во проан	ализирова	анных зег	оен, "–" -	- элемент	не анали:	зировалс	а. Н.п.о	- ниже п	оедела обн	аружени:	я.					

1110

ГЕОХИМИЯ том 66

^{№ 12} 2021


Рис. 2. Диаграмма соотношений Mg–Fe–Ca в мегакристах и вкрапленниках клинопироксенов на диаграмме $Mg_2Si_2O_6(En)$ –Fe_2Si_2O_6(*Fs*)–Ca_2Si_2O_6(*Wo*) (Morimoto, 1989).



Рис. 3. Стекловатые включения: (а) – в однородном светло-зеленом вкрапленнике Cpx; (б) – в зональном светло-зеленом вкрапленнике Cpx, расположенные в переходной зоне от ядра к кайме; (в) – в однородном буром вкрапленнике Cpx.

РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КЛИНОПИРОКСЕНЕ

Расплавные включения нами были обнаружены и изучены в мегакристах и вкрапленниках клинопироксена рассматриваемой поролы. Включения первичные, присутствуют в небольшом количестве, встречаются обычно группами, нередко фиксируя в зональных вкрапленниках переходную зону от ядра к кайме (рис. 3а–3в). Включения имеют размер от 40 × 60 и 40 × 70 мкм до 20×20 и 20×30 мкм и меньше. Форма их разнообразная: неправильная, удлиненная, изометричная. Содержимое включений в светло-зеленых зональных вкрапленниках клинопироксена обычно стекловатое или частично раскристаллизованное, очень редко полностью раскристаллизованное. Часто во включениях присутствует газовый пузырь. Среди дочерних фаз в них отмечается флогопит, ортоклаз, анальцим, авгит,

зеленых и светло-зеленых однородных вкрапленниках клинопироксена встречаются частично раскристаллизованные и стекловатые первичные включения. В частично раскристаллизованных включениях помимо остаточного стекла отмечается: в мегакристах клинопироксена — дочерний салит и рудная фаза, в однородных вкрапленниках клинопироксена — флогопит и рудная фаза. Химический состав дочерних минералов из включений несколько отличается от состава аналогичных породообразующих минералов: в дочернем флогопите (табл. 1, ан. 9) больше Fe, Al, Ti, Ba; в дочернем клинопироксене — больше Fe, Al и меньше Mg (табл. 1, ан. 7); в анальциме из включений больше Fe, K, меньше Al, Ca и Na (табл. 1, ан. 16).

титаномагнетит. В мегакристах и бурых, желто-

При нагревании включения вначале начинают темнеть, затем около 700°С просветляются, а при 850–900°С видно плавление мелких дочерних

фаз. При 1000–1050°С дочерние фазы (за исключением рудного минерала) полностью расплавляются. При 1100–1120°С в некоторых включениях отмечается передвижение газового пузыря, который затем начинает уменьшаться. Рудная фаза во включениях полностью расплавляется при 1140– 1150°С, а гомогенизации содержимого включений осуществляется в мегакристах при 1200–1190°С, во вкрапленниках клинопироксена – 1190–1170°С. После быстрой закалки содержимое включений застекловывается и его состав, как известно (Базарова и др., 1975), отвечает исходному составу законсервированных расплавов.

Как показал микрозондовый анализ, застеклованное после гомогенизации содержимое включений в клинопироксенах имеет базитовый состав как натрового, так и калиевого типа щелочности: соотношение Na₂O/K₂O в нем меняется от 1.01-1.42 (табл. 2, ан. 1-4, 8, 9) до 0.42-0.86 (табл. 2, ан. 5-7, 10-18), соответственно. В мегакристах клинопироксена законсервированы расплавы только натрового типа щелочности, а во вкрапленниках – как натрового, так и калиевого типа. В процессе кристаллизации состав натриевых расплавов изменялся от ультраосновных фоидитов (табл. 2, ан. 1–3) к гаюиновым тефритам (табл. 2, ан. 4) и мелафонолитам (табл. 2, ан. 8, 9). Эволюция калиевых расплавов осуществлялась от лейцитовых тефритов (табл. 2, ан. 5-7) к мелафонолитам (табл. 2, ан. 10–15), фонолитам (табл. 2, ан. 16-18) и трахитам (табл. 2, ан. 19-24). Все расплавы обогащены Cl (0.2-0.9 мас. %) и SO₃ (0.1-0.8 мас. %). Расплавы Na-типа щелочности по сравнению с расплавами К-типа содержат больше Ті, Fe, Mn, Mg, Ca и меньше щелочей, Ba, P (табл. 2). Na-расплавы имеют более высокое отношение CaO/Al₂O₃ (1.17-0.55 против 0.56-0.21) и CaO/Na₂O + K₂O (3.05-1.32 против 1.22-0.46) и более низкий коэффициент глиноземистости Al₂O₃/FeO + MgO + MnO (1.55–0.87 против 5.07– 1.49). Характерно, что несмотря на значительные различия, магнезиальность натриевых и калиевых расплавов (0.43-0.58 и 0.34-0.53, соответственно) близкая. На вариационных диаграммах, отражающих положение основных компонентов в зависимости от содержания Na_2O (рис. 4), натриевые и калиевые базитовые расплавы образуют два тренда, которые в процессе кристаллизации постепенно сближаются.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДЕ, КЛИНОПИРОКСЕНАХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

Микроэлементы нами были определены в гаюиновые фоидитах, однородных и зональных вкрапленниках клинопироксена и содержащихся в них расплавных включениях натриевого и калиевого типа щелочности (табл. 3). Выяснилось, что все они значительно обогащены некогерентными элементами, концентрации которых на один, два или даже три порядка превышают мантийные значения.

Гаюиновые фоидиты наиболее существенно обогащены LILE и LREE, количество которых превышает более чем на два порядка мантийные значения (табл. 3, ан. 1). Количества MREE, Nd, Та, Zr, Hf, Y и Sr несколько ниже, но остаются также высокими и превышают мантийные на один-два порядка, а содержания Ti, Er и Yb – лишь незначительно выше мантийных значений. Спайдерграмма распределения рассеянных элементов в породе, нормированная к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), имеет отрицательный наклон (рис. 5). На кривой отмечаются небольшие положительные Sm, La, U аномалии и отрицательные Ti, Ta (глубокие) и Hf, Sr (небольшие) аномалии.

Шелочные базитовые стекла прогретых расплавных включений во вкрапленниках клинопироксенов обогащены несовместимыми элементами выше мантийных значений: по LILE, LREE, MREE – более чем на 2 порядка, по HREE – несколько выше 1 порядка для натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 5, 6) или ниже для калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 7). Характерно, что последние содержат более низкие концентрации практически всех микроэлементов при максимальных значениях Rb и Ba. Мультиэлементные спектры застеклованных расплавов, нормированные к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), имеют отрицательный наклон (рис. 5), характеризуются отрицательными аномалиями Hf, Ti, Ta и Y, а также положительными аномалиями Zr и U. Кроме того, в калиевых фонолитовых расплавах отмечаются положительные аномалии Eu, Sr и K, в натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавах - положительные аномалии Gd и La, а также отрицательные Sr-аномалии. На спайдерграмме спектр распределения малых элементов в породе занимает промежуточное положение между спектрами стекол включений К-фонолитового и Na-тефрит-мелафонолитового состава (рис. 5).

Спайдерграмма редкоземельных элементов для стекол включений в клинопироксене, нормированная к хондриту (рис. 6), имеет небольшой отрицательный наклон за счет высоких содержаний LREE и более низких HREE. На кривой распределения элементов отмечается крупная Се аномалия, а также значительный положительный экстремум Еи в калиевых базитовых расплавах и Gd экстремум — в натриевых расплавах. На кривой распределения REE в породе присутствует только Се положительная аномалия и кривая имеет более ровный отрицательный наклон.

Компонент	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19*	20*	21*	22*	23*	24*
SiO ₂	45.98	46.90	47.06	48.79	48.59	48.60	48.21	50.37	52.35	52.65	52.96	53.03	52.07	54.06	54.03	53.45	33.65 5	8.09	59.94	59.03	60.38	60.19	60.20	60.44
TiO ₂	1.33	1.38	1.45	1.08	1.03	1.33	0.93	1.00	0.80	0.92	0.72	0.64	0.84	0.64	0.73	0.64	0.83	0.23	0.08	0.09	0.10	Н.п.о.	0.09	0.10
Al_2O_3	13.38	14.39	14.03	15.91	16.35	16.88	17.15	16.07	16.76	16.53	16.95	17.35	18.42	18.90	20.94	18.10	18.05 2	0.77	22.57	24.36	22.96	21.85	22.33	22.44
FeO	6.40	6.90	7.23	5.88	6.02	5.99	5.21	5.57	5.57	5.48	4.60	4.54	4.45	4.05	2.13	3.81	3.68	2.02	0.31	0.30	0.29	0.37	0.35	0.31
MnO	0.15	0.20	0.41	0.21	0.26	0.13	0.09	0.20	0.25	0.26	0.08	0.08	0.18	0.20	0.11	0.07	0.07	0.05	Н.п.о.	0.04	Н.п.о.	0.05	Н.п.о.	Н.п.о.
MgO	8.88	7.26	5.58	5.32	4.87	5.19	4.76	5.98	4.90	2.80	5.00	5.20	4.14	4.11	1.89	3.34	3.78	2.19	0.02	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
CaO	15.61	14.83	14.67	11.82	9.12	9.04	9.56	13.39	9.16	9.36	8.53	8.55	8.95	8.68	9.99	5.67	5.54	4.47	0.24	0.68	0.22	0.50	0.55	0.61
Na_2O	2.84	2.84	3.11	3.31	3.90	3.00	3.64	3.62	3.49	3.55	2.21	2.06	2.83	2.94	3.28	3.65	3.62	4.46	5.92	5.29	5.87	4.47	4.31	4.15
K ₂ O	2.27	2.65	2.19	3.02	4.92	4.80	4.22	2.58	3.45	4.88	4.89	4.91	5.44	5.04	3.78	5.59	5.76	5.29	6.77	7.09	7.03	10.30	10.06	9.96
BaO	Н.п.о.	0.16	0.15	0.16	0.27	0.24	0.14	Н.п.о.	0.18	0.19	0.27	0.19	0.29	0.34	0.58	0.17	0.18	0.27	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
SrO	0.16	0.17	0.15	0.01	0.12	0.07	0.11	0.23	0.14	0.15	0.03	0.04	0.14	0.05	0.56	0.07	0.06	0.10	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
P_2O_5	0.70	0.49	1.05	0.31	0.38	0.30	0.34	0.19	0.11	0.52	0.16	0.16	0.37	0.08	0.12	0.04	0.27	0.03	0.05	0.04	0.06	0.12	0.18	0.16
C	0.27	0.26	0.12	0.42	0.57	0.45	0.39	0.16	0.44	0.46	0.22	0.21	0.04	0.29	0.03	0.55	0.56	0.20	0.56	0.95	0.58	0.31	0.31	0.36
SO_3	0.76	0.13	0.10	0.41	0.21	0.28	0.62	0.10	0.03	0.08	0.39	0.34	Н.п.о.	0.05	0.09	0.27	0.25	0.18	Н.п.о.	0.11	0.08	0.11	0.09	0.05
Сумма	98.73	98.56	97.30	96.65	96.61	96.30	95.37	99.46	97.63	97.83	97.01	51.30	98.16	99.43	98.26	95.42) 6.30 5	18.35	96.46	98.00	97.57	98.27	98.47	98.58
$T_{\rm rom}$, °C	1200	1190	≥1180	≈1200	≈1200	1170	1170	1200	≥1180	≥1180	1170	1170 1	0611	1190	1190	1170	170 1	170	1	I	I	I	I	I
Na ₂ O/K ₂ O	1.25	1.07	1.42	1.10	0.79	0.63	0.86	1.40	1.01	0.73	0.45	0.42	0.52	0.58	0.87	0.65	0.63	0.84	0.87	0.75	0.83	0.43	0.43	0.42
CaO/Na ₂ O + + K ₂ O	3.05	2.70	2.77	1.87	1.03	1.16	1.22	2.16	1.32	1.11	1.20	1.23	1.08	1.09	1.42	0.61	0.59	0.46	0.02	0.05	0.02	0.03	0.04	0.04
CaO/Al ₂ O ₃	1.17	1.03	1.05	0.74	0.56	0.54	0.56	0.83	0.55	0.57	0.50	0.49	0.49	0.46	0.48	0.31	0.31	0.22	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03
MgO/MgO + + FeO	0.58	0.51	0.44	0.48	0.45	0.46	0.48	0.52	0.47	0.34	0.52	0.53	0.48	0.50	0.47	0.47	0.51	0.52	0.06	0.06	I	Ι	I	I
Al ₂ O ₃ /FeO + + MgO + MnO	0.87	1.00	1.06	1.39	1.47	1.49	1.70	1.37	1.56	1.94	1.75	1.77	2.10	2.26	5.07	2.51	2.40	4.88	68.39	67.67	79.17	52.02	63.80	72.39
* Непрогретые ло-зеленого шв	стеклс ета: 8–	Barbie 24 – o.	включел	ния. Клі тые вкра	инопирс ипленни)ксен-м; ки: 8—15	атрица ј i — буро	DACILITABI	ных вкл 1. 16–18	ючений – светл	: 1–3 – Ю-зелен	мегакр 40го цв	исты сі ета и 19	3eTJIO-3	еленог. жепто-	о цвета: Зе пеної	4 — ядг о шета	о и 5—7 Н п о	7 — кайл — чиж	MbI 30Ha	UTBHBIX	вкрапле	еннико	B CBeT-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) расплавных включений в клинопироксене

1113

ГЕОХИМИЯ

Я том 66 № 12

2021



Рис. 4. Вариация основных компонентов (в мас. %) в зависимости от содержания Na_2O в застеклованных расплавных включениях из клинопироксена (1–5) и в породе (6). Стекло включений: 1 – базитовое К-типа щелочности; 2 – К-фонолитовое, изученное SIMS; 3 – базитовое Na-типа щелочности; 4 – Na-тефритовое и мелафонолитовое, изученное SIMS; 5 – К–Na-базитовое (смешанное).



Рис. 5. Спектр распределения примесных элементов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), в застеклованных расплавных включениях из вкрапленников клинопироксена (1–3) и в породе (4). Стекло включений: 1 – К-фонолитовое, 2 – Na-мелафонолитовое, 3 – Na-тефритовое.

<i>V</i>	Порода	K	линопироксен	ы	Расп	лавные включ	ения
компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	46.38	45.83	48.29	47.06	48.79	52.35	53.45
TiO ₂	1.13	1.63	0.66	1.42	1.08	0.80	0.64
Al_2O_3	17.78	7.16	4.85	6.88	15.91	16.76	18.10
FeO	8.04	9.38	8 97	7.12	5.88	5 57	3.81
MnO	0.19	0.29	0.26	0.09	0.21	0.25	0.07
MgO	4.70	11.20	11.94	13.16	5.32	4.90	3.34
CaO	10.17	22.85	22.80	23.15	11.82	9.16	5.67
Na ₂ O	4.05	0.50	0.76	0.31	3.31	3.49	3.65
K_2O	2.64	Нпо	Нпо	0.03	3.02	3.45	5 59
BaO	0.23	Н п о	Нпо	Нпо	0.16	0.18	0.17
SrO	-	Нпо	Нпо	Н п.о.	0.10	0.10	0.17
P ₂ O ₂	0.86	0.07	0.07	0.05	0.01	0.14	0.04
C1	0.00	0.07	0.07	0.05	0.42	0.11	0.55
SO.	0.33		_		0.42	0.03	0.33
503 НО	0.55	_	_	_	0.41	0.05	1.070
П ₂ О	—	_	_	—	0.103	0.283	1.070
Г		08.01	-	00.27	0.000	0.320	0.475
Сумма Ма#	98.08	0.68	98.00	99.27	97.42	0.45	90.90
D1	0.57	7.59	10.9	0.70	41.9	144	1(0
KD De	//	/.58	10.8	6.72	41.8	144	168
Da Th	1/13	1.11	2.18	0.384	1100	1340	2030
	30 14 4	1	4.82	0.410	42.5	99.3	44.9
U V	14.4	5210	2400	0.0209	13	20.9	10.5
Т	5 3	1 20	1.83	5250	31800	7 18	2 28
la Nh	5.5	1.29	7.80	0.504	06.5	152	5.50 82.0
INU La	178	51.1	115	17.5	183	315	82.3
La	320	188	320	64.4	411	615	133
Sr	2125	372	874	197	883	2240	1940
Nd	150	146	200	60.7	173	184	39.7
Hf	81	13.6	13.5	6	11.7	12	3 69
Zr	346	518	578	166	580	807	190
Sm	27	38.1	47.7	17.4	32.5	30.5	7.32
Eu	6.1	8.27	10.7	3.8	15.2	18.5	17.7
Gd	16.2	70	110	30.8	103	119	26.4
Dy	9.9	18.1	21.5	7.94	16.2	14.7	3.73
Ti	6774	11400	10000	8660	8610	5460	3830
Y	67	70.5	88.4	30.6	69.5	68.2	16
Er	4.1	8.46	11.4	3.8	9	10.1	2.3
Yb	3.2	9.01	11.6	3.85	9.12	9.04	2.18
V	_	321	228	183	315	350	302
Cr	—	115	465	149	53.3	72.8	32.5
Ta/Nb	1.65	0.51	0.23	0.74	0.42	0.79	1.55
Th/Yb	15.62	0.11	0.41	0.11	4.66	11.00	20.60
La/Nb	2.62	20.11	14.57	25.81	1.90	2.07	0.99
Y/Nb	0.99	27.75	11.20	45.13	0.72	0.45	0.19
Zr/Nb	5.10	203.93	73.25	244.83	6.01	5.31	2.29
Ti/Y	101.1	161.7	113.12	283.0	123.88	79.91	239.37
Ti/Zr	19.58	22.00	17.30	52.17	14.84	6.76	20.16

Таблица 3. Содержание петрогенных компонентов (мас. %) и микроэлементов (г/т) в породе, вкрапленниках клинопироксена и содержащихся в них расплавных включениях

*В том числе 2.18 мас. % LOI. В породе также отмечено (г/т): 39 Pr, 2.1 Tb, 0.52 Tm, 1.67 Ho, 0.43 Lu. "-" – элемент не анализировался. Н.п.о. – ниже предела обнаружения. Расплавные включения: №5 – из темного ядра светло-зеленого зонального вкрапленника *Срх* № 2; № 6 – из бурого однородного вкрапленника *Срх* № 3; № 7 – из однородного светло-зеленого вкрапленника *Срх* № 4.



Рис. 6. Кривая распределения редкоземельных элементов, нормированных к хондриту (McDonough, Sun, 1995), в застеклованных расплавных включениях из вкрапленников *Срх* (*1*–*3*) и в породе (*4*). Условные обозначения как на рис. 5.

Клинопироксены обычно существенно обогащены примесными элементами, поскольку их структура благоприятна для изоморфного вхождения. В рассматриваемой породе вкрапленники клинопироксена обогащены малыми элементами на один, два, иногда даже три порядка выше мантийных значений (табл. 3). Количества Ва и Сг в клинопироксенах ниже мантийных значений. Наиболее обогащен микроэлементами бурый однородный вкрапленник клинопироксена, содержащий включения натриевых мелафонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 3), наименее – светло-зеленый однородный вкрапленник клинопироксена с включениями калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 4). Вместе с тем конфигурация спектров распределения элементов для всех вкрапленников клинопироксенов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), практически одинаковая. Спайдерграмма распределения элементов имеет куполовидную форму, обусловленную пониженными количествами LILE и HREE по сравнению с LREE и MREE (рис. 7). На кривой распределения элементов отмечаются отрицательные аномалии: глубокие Ba, U, Nb, Sr, Ti и небольшие Zr и Eu, a также значительные положительные аномалии ThиGd.

Для выяснения степени фракционирования малых элементов в процессе кристаллизации вкрапленников клинопироксена из расплавов была произведена оценка коэффициента их распределения в системе клинопироксен – расплав (Кд^{*Срх*-Liq}), рассчитанная на основе распределения LILE и HFSE между стеклами включений и минералом-хозяином (Johnson, 1998). Известно (Соболев и др., 1996), что клинопироксен с законсервированными расплавными включениями обычно находится в состоянии химического равновесия вплоть до полной консолидации магматической системы. При расчете было установлено, что у всех проанализированных вкрапленников клинопироксена (табл. 4) коэффициенты распределения LILE, Nb, Ta, Zr, Sr, LREE, а также Eu меньше 1, что говорит о концентрации этих элементов в расплаве. Вместе с тем, MREE, HREE, а также Hf накапливались во вкрапленниках клинопироксена и имели, соответственно, $K_{Д}^{Cpx-Liq} > 1$. Наибольший Кл^{Срх-Liq} этих элементов отмечался в светло-зеленых однородных вкрапленниках клинопироксена (табл. 4, ан. 3), кристаллизовавшихся из наименее обогащенных микроэлементами калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 7), а наименьший Кд^{Срх-Liq} – в ядрах светло-зеленых зональных вкрапленников клинопироксена (табл. 4, ан. 1), содержащих включения натриевых тефритовых расплавов. Причем в последних Кд^{Срх-Liq} для Nd, Gd, Er и Yb опускался ниже 1. На диаграмме распределения малых элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом тренды значений Кд^{Срх-Liq} имеют общий положительный наклон (рис. 8).

Таким образом, выяснилось, что однородные светло-зеленые вкрапленники клинопироксена, содержащие включения калиевых фонолитовых расплавов, по сравнению с ядрами зональных вкрапленников клинопироксена, формировавшихся из натриевых гаюино-тефритовых расплавов, меньше обогащены малыми элементами, кристаллизовались из менее обогащенной этими элементами расплавов, но при этом значения Kд^{Cpx-Liq} для MREE, HREE и Hf у них самые высокие.



Рис. 7. Спектр распределения примесных элементов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), во вкрапленниках клинопироксена: *1* – однородный светло-зеленый вкрапленник; *2* – бурый однородный вкрапленник; *3* – ядро светло-зеленого зонального вкрапленника.



Рис. 8. Диаграмма распределения примесных элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом. Условные обозначения как на рис. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ

При термобарогеохимическом изучении гаюиновых фоидитов из лавового потока SVS_1 субсинтемы Vulture—San Michele было установлено, что мегакристы и вкрапленники клинопироксена содержат первичные расплавные включения щелочного базитового состава, которые гомогенизируются при 1200—1190°С и 1190—1170°С, соответственно. Аналогичные температуры были ранее зафиксированы на вулкане Вультуре при гомогенизации первичных расплавных включений в клинопироксене из оливин—лейцит—нефелинитовых бомб озера Monticchio (выше 1190— 1160°С) (Solovova et al., 2005) и оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (1225—1190°С) (Panina, Stoppa, 2009). Подобные

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

высокие температуры гомогенизации расплавных включений в клинопироксенах являются характерными для лейцитсодержащих вулканитов Италии: например, на вулкане Роккамонфин они составляют 1250–1185°С (Lima, 2000), в комплексе Больсена вулкана Вульсини – 1205–1160°С (Исакова и др., 2019). Аналогичные температуры были также получены с помощью независимых *PT*-расчетов по методике К. Путирки (Putirka et al., 1996) для лейцитсодержащих пород комплекса Больсена (Исакова и др., 2019).

Законсервированные в клинопироксенах гаюиновых фоидитов вулкана Вультуре щелочные базитовые расплавы имеют как натриевый, так и калиевый тип щелочности. Они обогащены SO₃ и Cl, что свидетельствует об изначальном присут-

Таблица 4. Коэффициенты распределения примесных элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом (Кд^{*Cpx*-Liq})

Элемент	1	2	3
Rb	0.180	0.070	0.040
Ba	0.001	0.001	0.000
Th	0.024	0.048	0.009
U	0.005	0.019	0.001
Та	0.333	0.250	0.149
Nb	0.026	0.050	0.008
La	0.279	0.365	0.210
Ce	0.457	0.535	0.480
Sr	0.420	0.390	0.100
Nd	0.844	1.087	1.529
Hf	1.160	1.120	1.630
Zr	0.893	0.716	0.874
Sm	1.172	1.564	2.377
Eu	0.544	0.578	0.215
Gd	0.680	0.924	1.167
Ti	0.132	1.835	2.260
Dy	1.117	1.460	2.129
Y	1.014	1.296	1.910
Er	0.940	1.129	1.652
Yb	0.988	1.283	1.766
V	1.019	0.651	0.606
Cr	2.158	6.387	4.585

Примечание. Клинопироксен: 1 — темное ядро светло-зеленого зонального вкрапленника, 2 — бурый однородный вкрапленник, 3 — однородный светло-зеленый вкрапленник.

ствии этих компонентов в исходных расплавах и является причиной широкого распространения гаюинсодержащих пород среди вулканитов Вультуре. При близких количествах глинозема и близкой магнезиальности расплавов (0.43-0.58 против 0.34-0.53) натриевые расплавы (табл. 2, ан. 1-4, 8, 9) отличаются от калиевых (табл. 2, ан 5-7, 10-24) более высоким содержанием Ti, Fe, Mn, Mg, Ca и более низким Ba, H_2O . У них также ниже коэффициент глиноземистости (Al₂O₃/FeO + + MgO + MnO) и выше отношения CaO/Al₂O₃ и $CaO/Na_2O + K_2O$. Данные особенности не могут быть обусловлены проявлением в натриевых расплавах кристаллизационной дифференциации и фракционированием клинопироксена, с которыми иногда отмечается увеличение отношения K₂O/Na₂O и возникновение силикатных расплавов калиевого типа щелочности. Об этом также свидетельствует присутствие в клинопироксене включений одного состава (тефритового и мелафонолитового), имеющих как натриевый (табл. 2, ан. 4, 8, 9), так и калиевый (табл. 2, ан. 5–7, 10–15) тип щелочности. Это, безусловно, говорит о присутствии в магматической камере базитовых расплавов разного типа щелочности, которые в процессе кристаллизации постепенно смешивались.

Этот вывод подтверждается рис. 4, отражающим расположение расплавов в зависимости от содержания в них Na_2O . На рисунке отмечается два отчетливых тренда калиевых и натриевых расплавов. Постепенное сближение трендов, по-видимому, связано с увеличением степени смешивания расплавов разного типа щелочности и сближением их состава.

О наличии разных магм при формировании вулкана Вультуре свидетельствуют также результаты изучения рассеянных элементов в гаюиновых фоидитах, содержащихся в них вкрапленниках клинопироксена и расплавных включениях. Как известно (Балашов, 1976; Скляров и др., 2001; Носова и др., 2002; Леснов, 2007; Cullers, Craf, 1984; McKey, 1989; Salters, Longhi, 1999), уровень концентрации несовместимых элементов и индикаторные отношения некоторых из них используются для петрогенетических интерпретаций. Так, о родительских магмах и их источниках обычно судят по индикаторным отношениям Ta/Nb, Th/Yb. La/Nb. Y/Nb: их разные отношения обычно свидетельствуют о гетерогенности долгоживущих магматических источников или о различных магматических источниках. Для выяснения относительной степени плавления мантийного вещества используют отношения Zr/Nb, Ti/Y: чем ниже значение Zr/Nb и выше Ti/Y расплавов, тем при более высокой степени плавления мантийного вещества они образовались.

Изучение показало, что калиевые и натровые исходные расплавы, из которых кристаллизовались рассматриваемые породы, были существенно обогащены примесными элементами, количество которых превышало мантийные значения более чем на один-два порядка. Высокий уровень концентрации малых элементов в породе и закаленных после гомогенизации расплавных включениях в клинопироксенах свидетельствуют о вовлечении в магмогенерацию неистощенной мантии.

При исследовании было установлено, что расплавы разного типа щелочности отличаются по отношению Eu/Eu*: в натриевых базитовых расплавах оно близко к хондритовому (0.73–0.81), а в калиевых фонолитовых расплавах составляет 3.44. Для редкозмельных спектров калиевых расплавов характерна положительная Eu аномалия, а для натриевых – Gd положительный экстремум. Высокие значения Eu/Eu* = 1.3–4.3 и положительные Eu аномалии были также зафиксированы в калиевых расплавах, законсервированных в клинопироксенах оливиновых фоидитов вулкана Вультуре (Panina, Stoppa, 2009).

Согласно полученным данным (табл. 3, ан. 5–7), величины индикаторных отношений у калиевых фонолитовых расплавов по сравнению с натриевыми тефритовыми и мелафонолитовыми расплавами также существенно различаются: в калиевых расплавах отношение Ta/Nb = 1.55 против 0.42-0.79 – во вторых; соответственно, Th/Yb = 20.6 против 4.66-11.0; La/Nb = 0.99 против 1.9-2.07; Y/Nb = 0.19 против 0.45-0.7. Разные величины индикаторных отношений у калиевых и натриевых расплавов, законсервированных во вкрапленниках клинопироксена (табл. 3), дают дополнительное основание предполагать, что рассматриваемые породы сформировались из разных смешивающихся родительских магм, имеющих разные мантийные источники.

Исходя из индикаторных отношений Ti/Y, Ti/Zr и Zr/Nb (табл. 3) родоначальные магмы калиевых и натриевых базитовых расплавов, вероятнее всего, образовались не только из разных мантийных источников. но и при разных степенях плавления их мантийного вещества. Считают (Скляров и др., 2001; Носова и др., 2002), что чем выше значение Ti/Y, Ti/Zr и ниже Zr/Nb отношение в расплавах, тем при более высокой степени плавления они образовались. В законсервированных калиевых фонолитовых расплавах Ті/У – 239.4, Ti/Zr – 20.16, Zr/Nb – 2.29, тогда как в натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавах Ti/Y – 123.8 и 79.9, соответственно, Ti/Zr – 14.8 и 6.7, соответственно, а Zr/Nb – 6.01 и 5.31, соответственно (табл.3, ан. 5-7). Следовательно, можно полагать, что материнские магмы для калиевых фонолитовых расплавов образовались при большей степени плавления мантийного вещества, чем для натриевых тефритовых расплавов.

На диаграммах Y/Nb–Zr/Nb и Ti/Y–Zr/Nb (рис. 9) отчетливо видно, что застеклованные расплавы калиевого фонолитового состава образуют отдельное поле от расплавов натриевого тефритового и мелафонолитового составов. В поле калиевых фонолитовых расплавов попадают также калиевые базитовые расплавы, законсервированные в клинопироксенах оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli вулкана Вультуре, которые имеют близкие Ti/Y и Zr/Nb отношения (Panina, Stoppa, 2009).

Выяснилось также, что калиевые расплавы содержали рассеянных элементов значительно меньше, чем натриевые, но при этом коэффициент распределения HREE, MREE и Hf между расплавами и клинопироксеном у них был выше (Кд $^{Cpx-Liq} = 1.1-2.2$ против Кд $^{Cpx-Liq} = 0.9-1.4$). Коэффициенты распределения остальных примесных элементов между клинопироксеном и базитовыми расплавами натриевого и калиевого типа щелочности были ниже 1. Согласно существующим представлениям (Балашов, 1976; Леснов, 2007; Green, 1994) значение Кд^{Срх-Liq} зависит от разнонаправленного влияния ряда факторов, важнейшими из которых являются: 1) химический состав исходных расплавов, в том числе содержание в них щелочей и летучих компонентов;

2) температура; 3) давление; 4) химический состав клинопироксена. Поскольку состав клинопироксенов и температуры их кристаллизации в рассматриваемых породах близкие, то наиболее вероятной причиной разных значений Кд^{Срх-Liq} являлись разный химический состав расплавов в процессе лифференциации и кристаллизации клинопироксенов, а также разный тип щелочности расплавов и вероятная разная обогащенность их летучими компонентами и, возможно, разные давления, при которых осуществлялась кристаллизация клинопироксена. О зависимости значении Кд^{Срх-Liq} от изменения химического состава расплавов в связи с процессами дифференциации свидетельствуют следующие полученные нами данные. Так, на ранних стадиях кристаллизации клинопироксена из малодифференцированных натриевых тефритовых расплавов большая часть MREE и HREE накапливалась в расплавах и лишь Sm, Dy и Y начали концентрироваться в клинопироксене ($K_{\pi}^{Cpx-Liq} = 1.014 - 1.172$). В результате в более дифференцированных натриевых мелафонолитовых расплавах количество Sm, Dy, Y несколько уменьшилось, а остальных рассматриваемых элементов возросло (табл. 3). При кристаллизации клинопироксена из натриевых мелафонолитовых расплавов практически все MREE и HREE (за исключением Gd) концентрировались в клинопироксене с Кд^{Срх-Liq} = 1.087-1.564. В существенно отдифференцированных калиевых фонолитовых расплавах Кд^{Срх-Liq} достигало самых высоких значений (1.529–2.377), а количество MREE и HREE в расплавах опустилось до малых величин (табл. 3). В целом, кристаллизация и эволюция расплавов способствовали накоплению MREE и HREE в клинопироксенах и обеднению ими производных дифференциатов.

Таким образом, наши исследования подтвердили предположения ряда исследователей (Cavarretta, Lombardi, 1990; Marini et al., 1994; Melluso et al., 1996; Castorina et al., 2000; Becculava et al., 2002;) о том, что в формировании пород вулкана Вультуре принимали участие разные материнские магмы, имеющие разные мантийные источники.

Некоторое представление о возможных мантийных источниках калиевых и натриевых расплавов можно составить, если исходить из гипотезы К. Bell с соавторами (Bell et al., 2006, 2013), согласно которой магматическая активность Италии преимущественно связана с плюмом, расположенным под Тирренским морем. По мнению исследователей, плюм состоит из трех компонентов, два из которых FOZO и EMI характерны для океанических базитов и имеют низкие (0.7030–0.7050) изотопные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Третий компонент – ITEM отражает итальянскую обогащенную мантию и отличается высоким (0.7200) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношением. Породы Вуль-



Рис. 9. Расположение на диаграмме индикаторных отношений Y/Nb–Zr/Nb–Ti/Y гаюиновых фоидитов и содержащихся в клинопироксенах застеклованных расплавных включений из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture-San Michele, а также включений в клинопироксене оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (Panina, Stoppa, 2009) вулкана Вультуре. 1 – гаюиновые фоидиты, 2 – Na-тефритовые расплавы из включения в ядре светло-зеленого зонального вкрапленника Cpx, 3 – Na-мелафонолитовые расплавы из включения в буром однородном вкрапленнике Cpx, 4 – K-фонолитовые расплавы из включения в однородном светло-зеленом вкрапленнике Cpx, 5 – K-базитовые расплавы из включений во вкрапленниках Cpx оливиновых фоидитов (Panina, Stoppa, 2009). Поля: I – калиевых базитовых расплавов, II – натриевых базитовых расплавов.

туре имеют варьирующие (0.7063–0.7052) изотопные стронциевые отношения. На изотопных диаграммах они располагаются вдоль линии смешения ITEM и FOZO (Bell et al., 2006). Учитывая, что изотопные Sr-отношения в породах обычно положительно коррелируются с отношением $K_2O/(K_2O + Na_2O)$ (Фор, 1989), можно предположить, что мантийный источник калиевых расплавов был связан с ITEM, а натриевых – с FOZO, обладающим более низкими изотопными отношениями.

выводы

1. Гаюиновые фоидиты из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture–San Michele вулкана Вультуре образовались при 1200–1170°С из смешивающихся дифференциатов базитовых мате-

ринских магм натриевого и калиевого типа щелочности. Широкое распространение гаюинсодержащих пород среди вулканитов связано с участием в формировании вулкана Вультуре щелочных расплавов, существенно обогащенных Cl и SO₃.

2. При близких содержаниях глинозема и близкой магнезиальности натриевые базитовые расплавы по сравнению с калиевыми содержали больше Ti, Fe, Mn, Mg, Ca и меньше щелочей, Ba, воды.

3. Щелочные базитовые расплавы были значительно обогащены некогерентными элементами на один-два порядка выше мантийных значений, причем натриевые расплавы несколько больше, чем калиевые. При кристаллизации клинопироксена примесные элементы (в том числе некоторая часть HREE и MREE) сохранялись в натриевых расплавах, а в калиевых базитовых расплавах HREE, MREE и Hf концентрировались в клинопироксене.

4. Материнские базитовые магмы натриевого и калиевого типа щелочности образовались из разных мантийных источников при разных (натриевые — при меньших, а калиевые — при больших) степенях плавления мантийного вещества.

Благодарности. Авторы благодарны И.П. Солововой и Н.Л. Миронову за обсуждение статьи и сделанные ценные замечания.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-05-00285а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П., Панина Л.И., Соболев В.С., Чепуров А.И. (1975) Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплава. Новосибирск: Наука, 232 с.

Балашов Ю.А. (1976) Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 268 с.

Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутолин В.А. (1971) Породообразующие пироксены. М.: Наука, 450 с.

Исакова А.Т., Панина Л.И., Стоппа Ф. (2019) Условия образования лейцитсодержащих магм комплекса Больсена (Вульсини, Италия): по результатам изучения расплавных включений в минералах. *Геология и геофизика*. **60**(2), 143-158.

Леснов Ф.П. (2007) Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Книга 1 Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Издательство Гео, 403 с.

Носова А.А. Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г. (2002) Элементы-примесы в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала. *Геохимия*. (3), 254-268.

Nosova A.A., Sazonova L.V., Narkisova V.V., Simakin S.G. (2002) Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic

volcanics of the Tagil Island Arc in the Central Urals. *Geochem. Int.* **40**(3), 219-232.

Реддер Э. (1984) Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 157 с.

Скляров Е.В., Гладкогуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. (2001) Интерпретация геохимических данных. М.: Интермет Инжиниринг, 288 с.

Соболев А.В. (1996) Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации. *Петрология*. **4**(3), 228-239.

Соболев А.В., Мигдисов В.А., Портнягин М.В. (1996) Распределение несовместимых элементов между клинопироксеном и базальтовым расплавом по данным исследования расплавных включений в минералах массива Троодос, о-в Кипр. *Петрология*. **4**(3), 326-336.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989, 520 с.

Bell K. (1998) Radiogenic isotope constraints on relationships between carbonatites and associated rocks: a brief review. *J. Petrol.* **39**, 1987-1996.

Bell K., Castorina F., Rosatelli G., Stoppa F. (2006) Plume activity, magmatism, and the geodynamic evolution of the Central Mediterranean. *Ann. Geophys.* **49**(1), 357-369.

Becculava L., Coltorti M., Di Girolamo P., Melluso L., Milani L., Morra V., Siena F. (2002) Petrogenesis and evolution of Mt. Vulture alkaline volcanism (Southern Italy). *Mineral. Petrol.* **74**, 277-297.

Caggianelli A., De Fino M., La Volpe L., Piccarretta G. (1990) Mineral chemistry of Monte Vulture volcanics: petrological inferences. *Mineral. Petrol.* **41**, 215-227.

Castorina F., Stoppa F., Cundari A., Barbieri M. (2000) An enriched mantle source for Italy's melilitite – carbonatite association as inferred by its Nd–Sr isotope signature. *Mineral. Mag.* **64**, 625-640.

Cavarretta G., Lombardi G. (1990) Origin of sulphur in the Quaternary perpotassic melts from Italy: evidence from hauyne sulphur isotope data. *Chem. Geol.* **82**, 15-20.

Cullers R.L., Craf J.L. (1984) Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. *Kimberlites, part 7.2. Rare earth elements* geochemistry. Elsevier. **2**, 239-243.

De Astis G., Kempton P.D., Peccerillo A., Wu T.W. (2006) Trace element and isotopic variations from Mt. Vulture to Campanian volcanoes: constraints for slab detachment and mantle inflow beneath southern Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 331-351.

De Fino M., La Volpe L., Peccerilo A., Piccarreta G., Poli G. (1986) Petrogenesis of Monte Vulture volcano (Italy): inferences from mineral chemistry, major and trace element data. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**, 135-145.

Giannandrea P., La Volpe L., Principe C., Schiattarella M. (2004) *Carta geologica del Monte Vulture alla scala 1 : 25.000.* Litografia Artistica Cartografica, Firenze.

Giannandrea P., La Volpe L., Principe C., Schiattarella M. (2006) Unità stratigrafiche a limiti inconformi e storia evolutiva del vulcano medio-pleistocenico di Monte Vulture (Appennino meridionale, Italia). *Bollettino Societa Geologica Italiana*. **125**, 67-92.

Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1-36.

Johnson K.T.M. (1998) Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 60-68.

Lavecchia G., Creati N. (2002) The Intramountaine ultraalkaline Province (IVP) of Italy: a brief review with consideration on the thickness of the underlying lithosphere. *Bollettino della Societa Geologica Italiana*. 1, 87-98.

Lima A. (2000) Experimental study on silicate-melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts from Roccamonfina lavas (Italy). *Mineral. Petrol.* **70**, 199-220.

Marini L., Paiotti A., Principe C., Ferrara G., Cioni R. (1994) Isotopic ratio and concentration of sulfur in the undersaturated alkaline magmas of Vulture volcano (Italy). *Bull. Volcanol.* **56**, 487-492.

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

McKey G.A. (1989) Partitioning of rare elements between major silicate minerals and basaltic melts. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements.* **21**, 45-78.

Melluso L., Morra V., Di Girolamo P. (1996) The Mt. Vulture volcanic complex (Italy): evidence for distinct parental magmas and for residual melts with melilite. *Miner. Petrol.* **56**, 225-250.

Melluso L., Morra V. (2011) Coexisting Ba-feldspar and melilite in a melafoidite lava at Mt. Vulture, Italy: role of volatiles and alkaline earths in bridging a petrological incompatibility. *Can. Mineral.* **49**, 983-1000.

Morimoto N. (1989) Nomenclature of pyroxenes. *Can. Mineral.* **27**, 143-156.

Panina L.I., Stoppa F. (2009) Silicate-carbonate-salt liquid immiscibility and origin of the sodalite-haüyne rocks: study

of melt inclusions in olivine foidite from Vulture Volcano, S.Italy. *Cent. Eur. J. Geosci.* **1**(4), 377-392.

Peccerillo A. (1998) Relationships between ultrapotassic and carbonate-rich volcanic rocks in central Italy: petrogenetic and geodynamic implications. *Lithos.* **43**, 267-279.

Peccerillo A. (2005) *Plio-Quaternary volcanism in Italy.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Principe C. La geologia del Monte Vulture. Book Consiglio Nazionale della Ricerche (CNR). 2006. 217 p.

Putirka K., Johnson M., Kinzler R., Longhi J., Walker D. (1996) Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0–30 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 92-108.

Rosatelli G., Stoppa F., Jones P. (2000) Intrusive calcitecarbonatite occurrence from Mt. Vulture volcano, southern Italy. *Mineral. Mag.* **64**(4), 155-164.

Rosatelli G., Wall F., Stoppa F. (2007) Calcio-carbonatite melts and metasomatism in the mantle beneath Mt. Vulture (Southern Italy). *Lithos.* **99**, 229-248.

Salters V.J.M., Longhi J. (1999) Trace elements partitioning during the initial stages of melting beneath mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* **166**, 15-30.

Solovova I.P., Girnis A.V., Kogarko L.N., Kononkova N.N., Stoppa F., Rosatelli G. (2005) Compositions of magmas and carbonate-silicate liquid immiscibility in the Vulture alkaline igneous complex, Italy. *Lithos.* **85**, 113-128.

Stoppa F., Principe C. (1998) Eruption style and petrology of a new carbonatitic suite from the Mt. Vulture, Southern Italy: the Monticchio lake formation. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **80**, 137-153.

МЕТАСОМАТИЧЕСКИЙ ЭПИДОТ В АПОАМФИБОЛИТОВЫХ ПОРОДАХ – ИНДИКАТОР ТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С ЭКСГУМАЦИЕЙ ПОРОД БЕЛОМОРСКОГО ПОЯСА (ПЕТРОГРАФИЯ, ГЕОХИМИЯ)

© 2021 г. Т. Ф. Щербакова^{*a*, *}, Е. Н. Терехов^{*a*, **}, Л. Н. Куклей^{*b*}

^аГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия ^bИнститут физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, ул. Б. Грузинская, 10, Москва, 123995 Россия *e-mail: tomfed@ilran.ru **e-mail: terekhoff.zhenya@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г. После доработки 14.10.2020 г. Принята к публикации 20.10.2020 г.

В Северной Карелии изучены породы на участке, расположенном между деревней Ковда и пос. Зеленоборским. Преобладающими на данной территории являются апоамфиболитовые породы, представленные амфибол-биотитовыми и биотитовыми плагиомигматитами. В плагиомигматитах присутствует эпидот. Он развивается по амфиболу и биотиту и имеет с ними коррозионные отношения. Форма развития эпидота разнообразна — от узких каемок вокруг замещаемых минералов до крупных идио-морфно ограненных кристаллов. Содержание эпидота в породах — от 5 до 15%. Эпидот отличается небольшим содержанием, до 10.57 мас. % FeO, но повышенным до 27.53 мас. % CaO и Al₂O₃ - до 31.28 мас. %. Величина пистацитового компонента эпидота составляет 0.14–0.22. Температура его образования – 400–600°C, при давлении 5 кбар. Эпидот образуется метасоматическим путем, при реакционном взаимодействии компонентов замещаемых им минералов с компонентами флюида. Амфибол-биотитовые и биотитовые породы, в которых развивается эпидот, похожи на одноименные гнейсы. На основании геологических, петрографических и геохимических характеристик рассмотренных пород показано, что они являются апоамфиболитовыми плагиомигматитами. Приведены признаки, отличающие плагиомигматиты от похожих на них гнейсов. Преобразование амфиболита при мигматизации начинается с постепенного замещения его роговой обманки биотитом до полного ее исчезновения на определенных ступенях развития. В химическом отношении это выражается в последовательном выносе из субстрата и пород ряда мигматизации Fe, Ti, Mg, Ca и привносе Si, Na и K. Данные по содержанию РЗЭ в плагиомигматитах свидетельствуют об их значительном фракционировании (La/Yb)_п изменяется от 18.3 в биотитовом плагиограните до 30.9 в биотит-роговообманковом плагиомигматите. Породы данного участка находятся в тектонически преобразованной зоне, которая является границей двух доменов в системе Беломорского пояса, эксгумация которого на рубеже 1.8 млрд лет происходила по механизму "метаморфических ядер". Это способствовало широкому притоку флюидов, созданию определенного давления (общего и $H_2O + CO_3$), температуры и повышенного окислительного потенциала – условий, необходимых для кристаллизации эпидота.

Ключевые слова: эпидот, метасоматоз, апоамфиболитовые плагиомигматиты, эксгумация **DOI:** 10.31857/S0016752521120050

введение

Беломорский пояс является одной из самых изученных структур Балтийского щита (значительная его часть покрыта государственной геологической съемкой масштаба 1 : 10000 (Калафати, 1967; Чуйкина, 1975), но многие вопросы эволюции этой структуры остаются весьма дискуссионными. Прежде всего, это касается проблемы вывода глубинных пород к поверхности и понимания роли структурно-вещественных процессов сопровождающих это явление. Долгое время разнообразные мигматиты и пегматиты Беломорского пояса рассматривались как продукты ультраметаморфизма, а другие породы с такими характерными минералами как гранат, корунд, кианит — как результат метаморфизма высоких давлений. И только недавно их стали связывать с определенными этапами эксгумации пород беломорского комплекса (Терехов, 2007). В настоящей работе обсуждается образование эпидота в породах Беломорского пояса на фоне преобразования амфиболитов при эксгумации. Важность изучения этого минерала в данной структуре определяется не столько самим фактором его находок, сколько закономерным его присутствием в своеобразных структурах растяжения — комплексах метаморфических ядер, в которых эпидот может быть индикатором процессов тектонической эксгумации (Davy et al., 1989; Чамов, 2016).

Исследуемые породы приурочены к центральной, наиболее узкой части Беломорского пояса, расположенной к востоку от оз. Ковдозера, которая является границей двух тектонотипичных областей (рис. 1). К югу от этого участка был выделен синклинорий с трехчленным делением беломорской серии (Чуйкина, 1975), а северная часть пояса рассматривалась как моноклиналь с падением на СВ (Калафати, 1967). Исследуемый участок длительное время являлся "яблоком раздора" этих противоборствующих схем строения.

Среди пород, слагающих Беломорский подвижный пояс, значительная часть приходится на долю амфиболитов и апоамфиболитовых мигматитов наряду с кианит-гранат-биотитовыми и гранатбиотитовыми плагиогнейсами. Наибольшее количество амфиболитовых пластов мошностью от первых десятков до первых сотен метров отмечается в Енском и в Лоухском районе. Кроме этих плошалей в разных частях Беломорья присутствуют участки, где амфиболиты играют значительную роль. Один из них расположен в р-не дер. Ковда (рис. 1 и 2). Амфиболиты обычно находятся в ассоциации с образовавшимися по ним плагиомигматитами. Плагиомигматиты содержат из темноцветных минералов только роговую обманку и биотит в варьирующих количествах и разных соотношениях. Но чаще в них присутствует только биотит, составляющий в среднем около 15%. Иногда в породах отдельных частей пояса отмечается присутствие эпидота. При этом эпидот, не описывая его, называют вторичным минералом.

Апоамфиболитовые плагиомигматиты по внешнему облику и составу похожи на гнейсы, протолитом которых являются осадочные породы. Некоторые геологи считают их гнейсами, другие – относят к тоналитам тоналит-трондъемит-гранитной формации. (Слабунов и др., 2008) Но по данным многих других геологов (Беус и др.,1993; Ходоревская и др., 2002; Глебовицкий, Седова, 2005; Левицкий, 2005; Козловский, 2016) и согласно нашим исследованиям, амфибол-биотитовые и биотитовые породы представляют собой продукты преобразования амфиболитов при мигматизации.

Первыми исследователями Беломорского региона закономерная последовательность пород в разрезе трактовалась как стратиграфическая, с выделением разнообразных свит, одна из которых, в основном сложенная амфиболитами и апоамфиболитовыми мигматитами, называлась хетоламбинской. Новые исследования позволили перевести свиты в ранг тектонических покровов (Миллер, Милькевич, 1995).

Как показывают современные исследования мигматизация исходных пород Беломорского пояса происходила весьма длительный период, начиная с рубежа их образования, а это – 3.0–2.8 млрд лет до периода становления друзитового комплекса (2.45 млрд лет), породы которого слабо мигматизированы (Глебовицкий 2005). Структурная позиция интрузий друзитового комплекса и метаморфизм его пород, указывают на то, что они формировались на глубинах 20-25 км. Приблизительно на этих глубинах образовывались и слюдоносные пегматиты (P = 7 кбар), большая часть которых формировалась около 1.8 млрд лет назад (Терехов, 2007). Именно с этого времени и началась быстрая эксгумация пород Беломорского пояса, которая сопровождалась широким развитием метасоматических пород, в том числе и с эпидотом. В ряде работ показано, что Беломорский пояс был выведен к зоне хрупких деформаций с глубин 20-25 км на рубеже 1800 млн лет назад. (Бибикова и др., 1999; Терехов, 2007). Перемещение пород к поверхности сопровождалось формированием метасоматических образований таких, как корунд-амфибол-гранатовые породы (базификаты) и кислые разности – пегматиты, мигматиты и калиевые граниты.

Одним из минералов, приуроченных к этому этапу эволюции глубинных пород является эпидот, который по мнению некоторых исследователей (Davy et al., 1989; Чамов, 2016) является типоморфным минералом структур, связанных с обстановкой регионального растяжения, а именно – с метаморфическими ядрами – к которым может быть отнесен и Беломорский пояс. В работе дана петрогеохимическая характеристика процесов мигматизации амфиболитов при эксгумации пород и детадьно описан растущий в плагиомигматитах метасоматический эпидот.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

При проведении тематических геохимических работ была выполнена документация пород в Северной Карели на участке длиной около 20 км в естественных обнажениях и выемках вдоль шоссе С.-Петербург-Мурманск между деревней Ковда и пос. Зеленоборский (рис. 1 и 2). Большая часть обнажений на данной территории сложена амфиболбиотитовыми и биотитовыми породами лейкократового облика, похожими на одноименные гнейсы. Среди них почти всегда присутствует то или иное количество амфиболитов. Соотношение этих трех пород в разных обнажениях различное. Но если обнажение сложено двумя или тремя разновидностями, то между ними наблюдаются взаимопереходы, как по простиранию пород так и вкрест простирания. Переходы одной породы в другую постепенные, расплывчатые. Амфиболиты, залегающие среди амфибол-биотитовых и биотитовых пород, имеют вид нешироких полос или небольших реликтов



Рис. 1. Важнейшие черты геологического строения Беломорского пояса и его обрамления. *1* – палеозойские (а) и протерозойские (б) щелочные интрузии; *2* – граниты: позднекарельские (а), раннекарельские (б); *3* – раннепротерозойские расслоенные интрузии (а), друзиты и анортозиты (б); *4* – рифейские (а) и карельские (б) отложения; *5* – протерозойские (а) и архейские (б) гранулиты и мигматиты по ним; *6* –кианитсодержащие породы: по периферии (а) и в центральной части (б) Беломорского пояса; *7* – Центрально-Беломорская (ЦМБЗ) и другие мафические зоны (а), плагиомигматиты и бластомилониты (хетоламбинский и керетьский комплексы) (б); *8* – архейские зеленокаменные пояса (а) и гранито-гнейсовый фундамент (б); *9* – Главный Беломорский детачмент, благодаря которому глубинные породы были выведены к поверхности; *10* – участок работ. Цифрами I и II показаны северный и центральный домены Беломорского пояса (метаморфического ядра).

разного размера и формы (рис. 26, 2в). Отдельные обнажения целиком сложены амфиболитами, в той или иной степени мигматизированными. В ряде обнажений породы смяты в мелкие складки с размахом крыльев 20–30 см. В крыльях этих складок

отчетливо выражен полосчатый мигматит, а в ядрах — порода представлена мелкозернистым плагиогранитом пятнистого облика. Пятна образованы агрегатами крупночешуйчатого биотита, иногда содержащего кристаллы амфибола. Меланократовые



Рис. 2. Схема геологического строения детального участка в интервале километровых столбов 1083-1102 шоссе Санкт-Петербург-Мурманск (а) и зарисовки фрагментов обнажений (б) и (в): *1* – амфиболиты; *2* – гранатовые амфиболиты; *3* – биотит-роговообманковые и роговообманково-биотитовые плагиомигматиты; *4* – биотитовые плагиомигматиты; *5* – жилки кварц-плагиоклазового состава; *6* – раздробленные породы; *7* – биотитовые базификаты; *8* – элементы залегания; *9* – разломы (*a*) и структурные линии (*б*).

скопления, вероятно, представляют собой проявления базификации. В одном случае среди светлых биотитовых пород присутствует небольшое интрузивное тело ультраосновного состава. В нем встречаются единичные кристаллы жедрита.

В 100 м к югу от км столба 1088 обнажаются светло-серые мелкозернистые, тонкочешуйчатые однородные породы, содержащие 8–10% биотита. Цепочки тонких лейст биотита образуют сланцеватую текстуру. Однородность этой породы местами нарушается присутствием в ней амфиболита в виде редких узких слойков с расплывчатыми контактами. Возможно, порода испытала милонитизацию. В северной части участка несколько обнажений сложено среднезернистыми гранатовыми амфиболитами. В них присутствуют мелкие складки, подчеркнутые тонкими полосками плагиогранита, мигматизирующего амфиболит. Наблюдаются также небольшие жилки пегматоидного строения. У километровых столбов 1092—1094 амфиболиты и контактирующие с ними светлые породы амфибол-биотитового и биотитового состава разрушены и превращены в щебень, ожелезнены. Разрушение пород вызвано деформацией, связанной с образованием довольно протяженного, длиной около 3 км, разрывного нарушения.

В породах данного участка отмечается проявление калиевой минерализации, развитой незначительно и неповсеместно. Зерна калишпата слагают мелкие порфиробласты, единичные крупные (до 15 × 10 см) монокристаллы микроклина и тонкие жилки, косо секущие сланцеватость пород.

В амфибол-биотитовых и биотитовых породах рассматриваемой территории присутствует эпидот. Прежде, чем дать характеристику эпидота, опишем образование пород, в которых он развивается.

ОБРАЗОВАНИЕ АМФИБОЛ-БИОТИТОВЫХ И БИОТИТОВЫХ ПОРОД. ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Изучены породы ряда преобразования амфиболита при мигматизации от исходного субстрата до гранита. Субстрат представлен амфиболитом, содержащим 50-60% амфибола, 30-40% плагиоклаза и около 10% кварца. Амфибол является обыкновенной роговой обманкой, состав которой близок к изоморфной серии гастингсита (Бойд, 1961). Состав плагиоклаза отвечает андезину (An 34-36). Амфиболит среднезернистый, однородный. с нематогранобластовой микроструктурой. Преобразование амфиболита начинается с перекристаллизации породы и появления в ней единичных узких пластинок биотита. Амфиболит незначительно биотитизируется. Далее, на первой ступени мигматизации, роговая обманка начинает более активно замещаться биотитом, имеет с ним неровные границы. На этой ступени появляются небольшие, хорошо ограненные пластинки биотита, которые срастаются с роговой обманкой по ровным линиям, без признаков коррозии. Этот биотит принадлежит неосоме. Показатель преломления его более высокий, чем у биотита биотитизированного амфиболита (n_m = 1.647 против n_m = 1.633). Зерна роговой обманки тоже двух разновидностей. Одна представлена призмами длиной до 1.2-3.3 мм или зернами изометричной формы с неровными, коррозионными ограничениями, вследствие замещения их не только биотитом, но плагиоклазом и кварцем. Это – роговая обманка субстрата. Другая разновидность наблюдается в виде мелких (0.4-0.6 мм) идиоморфных кристаллов неосомы густого голубовато-зеленого цвета. Они отличаются от роговой обманки субстрата константами, отражающими более высокую железистость ($n_g = 1.691$, $n_p = 1.673$, $2V = 65^{\circ}$ против $n_g = 1.674$, $n_p = 1.656$, $2V = 76^{\circ}$). Плагиоклаз отличается разнообразными по форме и размерам зернами. Округлые или полигонально ограненные кристаллы размером до 1.5-2.0 мм соседствуют с неровно ограненными зернами или небольшими табличками с полисинтетическими двойниками. Эти таблички являются олигоклазом (An 27). Кварц представлен небольшими (0.3–0.5 мм) зернами неправильной формы. Таким образом, на первой ступени мигматизации амфиболита образуется биотит- роговообманковый плагиомигматит, содержащий 20-25% роговой обманки и 10-15% биотита. В неосоме его устойчивы: Ро + Би + + Пл + Кв. Микроструктура породы лепидонематогранобластовая.

При нарастании процесса мигматизации образуется роговообманково-биотитовый плагиомигматит, в котором количество биотита преобладает над роговой обманкой. Следующими продуктами процесса преобразования амфиболита являются

ступени характерен мелкий биотит, равномерно распределенный по породе. Среднее его содержание составляет 12–15%, но иногда возрастает до 20%. Плагиоклаз биотитовых плагиомигматитов, составляет в среднем около 60%. Он представлен несколькими генетическими типами. Одна разновидность, которую можно увидеть в редких шлифах, наблюдается в виде небольших табличек и призм с округлыми ограничениями размером 0.8×0.4 мм. Они интенсивно соссюритизированы. По составу этот плагиоклаз отвечает андезину (An 34-36). В породе его немного, представляет собой реликтовый плагиоклаз субстрата. Наиболее обычны для плагиомигматитов этой ступени зерна изометричной или неправильной формы размером от 0.5 × 0.3 мм до 2.0 × 1.0 мм. Это – олигоклаз (An 27-25). Он незначительно и неравномерно серицитизирован. Количество кварца в биотитовых плагиомигматитах варьирующее, но составляет не более 20%. Зерна его ксеноморфны. размером от 0.2-0.6 мм до 3 × 2 мм. Отдельные крупные из них содержат включения небольших зерен плагиоклаза, кристаллики апатита. Развитие крупных зерен кварца вероятно связано с поздним окварцеванием породы. Образовавшиеся амфибол-биотитовые и био-

биотитовые плагиомигматиты. Это – наиболее

распространенные породы. Устойчивыми минера-

лами неосомы этих пород являются: Би + Пл + Кв. Субстрат в них может отсутствовать или наблю-

даться в виде реликтов. Обычно он представлен

минералами предыдущей ступени, которые отли-

чаются от минералов неосомы и формами выде-

ления и меньшей железистостью, а плагиоклаз -

большей основностью. Микроструктура биотито-

вых плагиомигматитов мелкозернистая, лепидо-

гранобластовая. Биотит плагиомигматитов на-

блюдается чаще всего в виде небольших идио-

морфных пластинок длиной 0.4-0.6 мм, хотя

наряду с ними присутствуют и крупные пластин-

ки или обрывки пластинок. иногда содержашие

крючковидные выделения кварца. Это – биотит.

заместивший амфибол. В серии шлифов можно

видеть различное соотношение этих двух разных

биотитов. Но в целом для плагиомигматитов этой

титовые плагиомигматиты похожи на одноименные гнейсы. Правильно диагностировать породу помогут геологические взаимоотношения ее с амфиболитами или петрографические характеристики. Признаки, присущие плагиомигматитам и не свойственные гнейсам: а) небольшое, менее 20% содержание кварца, б) реликтовые зерна амфибола в биотитовых плагиомигматитах, г) симплектиты кварца в биотите, д) два типа биотита – субстрата и неосомы с разной железистостью, е) замещение амфибола биотитом и варьирующее его количество в амфибол-биотитовых плагиомигматитах.

Процесс мигматизации амфиболита может остановиться на ступени образования биотитового плагиомигматита, а может продолжиться в сторону более глубокой переработки исходного субскрата. Тогда биотитовый плагиомигматит начинает перекристаллизовываться в виде нешироких полос и участков неправильной формы. Среди них присутствуют тонкие прерывистые полоски биотита. Порода неоднородная, представляет собой теневой плагиомигматит. Зерна плагиоклаза в нем различны по размерам, форме и составу. Но преобладает олигоклаз (An 17–20). Завершающей породой в ряду преобразования амфиболита при мигматизации является биотитовый гранит. Граниты не пользуются широким развитием и их появление, вероятно, отделено некоторым промежутком времени от образования плагиомигматитов.

Рассмотренный процесс мигматизации амфиболита сопровождается повышением железистости амфибола и биотита в неосомах мигматитов каждой последующей ступени по сравнению с предыдущей и понижением основности плагиоклаза, а также — последовательным увеличением общей железистости пород от субстрата до гранита.

ЭПИДОТ В АПОАМФИБОЛИТОВЫХ ПОРОДАХ. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗВИТИЯ

В плагиомигматитах эпидот приурочен к амфиболу и биотиту, поэтому характер его распределения зависит от характера распределения этих минералов. В шлифах наблюдается развитие эпидота по амфиболу и биотиту. Наиболее интенсивно он замещает биотит. В породах эпидот распределен неравномерно и количество его варьирует от 2-7% до 10-15%. Формы развития эпидота разнообразны. Это – небольшие зерна по краям кристаллов биотита или амфибола с коррозионными границами (рис. 3а, 3б). Присутствуют пластинки биотита или зерна амфибола почти полностью замешенные эпидотом, так что сохраняются только небольшие реликты замещаемых минералов, имеющие неровные коррозионные края (рис. 3б). Нередко развитие эпидота начинается с появления узких каемок по краям зерен амфибола или биотита (рис. 3в). На этом рисунке обращает внимание и крупное скелетное зерно эпидота, и кристалл, эпидота в виде полигонально ограненного шестиугольника, в котором наблюдается сохранившаяся от замещения часть зерна амфибола. В соседней с кристаллом призме эпидота присутствует реликт биотита, имеющий, как и реликт амфибола, неровные ограничения. Реликты биотита иногда присутствуют в крупных идиоморфных кристаллах эпидота (рис. 3г). Отдельные грани подобных кристаллов имеют мелкозубчатые края с уцелевшим от замещения биотитом (рис. 3д). Зерна эпидота нередко содержат симплектиты кварца. Есть зерна, сложенные частью эпидотом, частью – биотитом с симплектитами в обоих минералах. Симплектиты в эпидоте это – кварц, выделившийся при замещении им биотита, а в биотите – при замещении амфибола биотитом. В одном зерне эпидота приисутствует реликт биотита, в свою очередь содержащий реликт амфибола. Подобные взаимоотношения минералов подтверждают не только развитие эпидота по биотиту, но и биотита по амфиболу, указывая на "реликт мигматизации".

Эпидот наблюдается в зернах и разнообразной формы, и разного размера. Чаще других встречаются зерна размером 1.0-1.2 × 0.4-0.6 мм, хотя присутствуют и более мелкие выделения, и более крупные кристаллы, длиной до 2.5 мм. В шлифах эпилот беспветен, но отдельные его зерна имеют бледную зеленовато-желтую окраску. Во многих разрезах наблюдается отчетливая спайность. Интерференционная окраска изменяется от желтой. бледно-синей до ярко-синего цвета с пятнами базарной ярко-розовой окраски. Величина двупреломления в разных зернах одного шлифа составляет: 0.010, 0.015, 0.049. Согласно (Лодочников, 1974), состав эпидота, а значит и его оптические свойства, могут изменяться даже в пределах одного шлифа. В ряде кристаллов эпидота, как правило, в центре зерен, присутствуют мелкие включения ортита овальной формы. Цвет их оранжевобурый, двупреломление – низкое. Нередко в ассошании с эпилотом и биотитом отмечается сфен и довольно большое количество апатита.

Минералы группы эпидота кристаллизуются как в ромбической, так и в моноклинной сингонии. До недавнего времени в этой группе, выделялись (Дир и др., 1965) следующие минералы: цоизит, клиноцоизит, эпидот, пьемонтит, алланит. В 2006 г. появилась статья (Армбрустер и др., 2006), в которой международная группа ученых разработала рекомендуемую номенклатуру для минералов группы эпидота, изучив большое количество химических составов минералов этой группы. В новой номенклатуре предлагается цоизит не рассматривать в группе минералов эпидота, поскольку он является ромбическим полиморфом клиноцоизита и выделяется следующие три подгруппы: клиноцоизита, алланита и долласеита. В зависимости от состава минерал попадает в ту или иную подгруппу.

ГЛАВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ИЗУЧЕННЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Породы

Петрогенные элементы. Приведены определения химического состава пород ряда мигматизации амфиболита от исходного субстрата до гранита (табл. 1). Из таблицы видно, что уже на первой ступени преобразования амфиболита, в биотит-роговообманковом плагиомигматите, по сравнению с исходным субстратом происходит уменьшение содержаний следующих окислов: FeO, Fe₂O₃, MgO, CaO, TiO₂ в 1.2–1.5 раз. К примеру, количество MgO снизилось от 8.4 до 5.3 мас. %, а CaO – от 9.9 до 6.1 мас. %. Подобное поведение компонентов обусловлено замещением некото-



Рис. 3. Фотографии шлифов (без анализатора), на которых показано развитие эпидота по амфиболу и биотиту в плагиомигматитах: а – эпидот развивается по биотиту и имеет с ним коррозионные границы (шл.3/11а); б – в эпидоте – реликты амфибола с неровными ограничениями (шл.13/11-2а); в – узкие каемки эпидота по краям зерен амфибола, скелетное зерно эпидота с реликтом биотита, шестерник эпидота с реликтом амфибола (шл.13/11-2); г – реликты биотита в крупном кристалле эпидота и (слева внизу) – неровная граница этого кристалла эпидота с контактирующим с ним биотитом (шл.9/11а); д – в кристалле эпидота (справа) – мелкозубчатая граница с уцелевшим от замещения биотитом (шл.51).



Рис. 4. Распределение нормированных по хондриту содержаний редких земель в амфиболите и апоамфиболитовых породах по данным (Щербакова, 1988). Название пород в табл. 1.

рого количества зерен роговой обманки биотитом, а также – плагиоклазом и кварцем. На последующих ступенях преобразования амфиболита продолжает уменьшаться количество названных выше окислов. В то же время в биотитовых плагиомигматитах при сравнении их с породами начальных ступеней мигматизации отмечается возрастание К₂О (2.74 мас. % против 1.81, 1.35 мас. %). При отсутствии в породах калиевого полевого шпата увеличение калия связано с развитием в них биотита. В биотитовых плагиогранитах, где биотита не более 5%, содержание калия составляет 0.5-1.0 мас. %. Величина калия возрастает до 4.38 мас. % только в конечной породе ряда преобразования амфиболита – микроклиновом граните. Содержание Na₂O на первой ступени, в биотит-роговообманковом плагиомигматите увеличивается весьма незначительно, но на каждой последующей ступени количество его возрастает и в плагиограните достигает 3.86-5.20 мас. %, что в 2-3 раза больше по сравнению с исходным субстратом. Подобное поведение натрия может быть объяснено не только увеличением количества плагиоклаза в породах, но и уменьшением его основности. Таким образом, в биотитовых плагиогранитах и гранитах, то есть - на заключительных ступенях мигматизации – резко уменьшается содержание FeO, MgO, CaO, TiO₂, к примеру, величина окисного железа – до 0.74–0.01 мас. %. Наряду со значительным выносом названных окислов имеет место существенный привнос SiO₂, Na₂O, K₂O. Подобное соотношение компонентов в рассматриваемых породах отвечает процессу кремнещелочного метасоматоза.

Редкоземельные элементы (РЗЭ). Распределение редкоземельных элементов рассмотрено в породах ряда мигматизации амфиболита от исходного субстрата до биотитового гранита (табл. 1). В амфиболите РЗЭ слабо фракционированы $(La/Yb)_n = 0.75$ и обеднены легкими. Породы ряда мигматизации по сравнению с исходным субстратом – амфиболитом, обогащены легкими и обеднены тяжелыми РЗЭ. Особенно резкий скачок в содержании легких элементов происходит на начальной ступени мигматизации – в биотитроговообманковом плагиомигматите. Содержание La по сравнению с амфиболитом увеличивается в нем в 6 раз. Данные по содержанию РЗЭ в породах ряда мигматизации свидетельствуют об их существенном фракционировании. Величина (La/Yb)_n меняется от 18.3 в плагиограните до 30.9 в биотит-роговообманковом плагиомигматите.

Минералы

Биотит является главным темноцветным минералом пород ряда мигматизации амфиболита. В двух пробах биотитовых плагиомигматитов определен химический состав биотита и рассчитаны его формульные коэффициенты (табл. 2). Биотит имеет густую ярко-бурую окраску, что вероятно связано с относительно высоким содержанием в нем TiO₂ (2.42-2.82 мас. %). Наиболее титанистые биотиты являются высокотемпературными. Но содержание титана сильно зависит от железистости слюды, особенно низко и среднетемпературных биотитов (Кориковский, 1967). Величина железистости рассматриваемого биотита равна 61-69%. Из табл. 2 видно, что более высокая железистость биотита отвечает более высоким в нем величинам содержания TiO₂.

Эпидот. Химический состав эпидота определен в 15-ти зернах двух образцов биотитового плагиомигматита (табл. 2).

Как видно из таблицы, в эпидоте содержится относительно немного железа - 7.27-10.57 мас. %, (в трех зернах не достигает и 5%) и повышенное количество глинозема. Согласно рекомендуемой номенклатуре минералов группы эпидота (Армбрустери и др., 2002), одна часть изученных зерен с более высоким содержанием железа может быть названа эпидотом, другая - клноцоизитом. Между эпидотом и клиноцоизитом нет четкой границы. Все свойства между ними меняются непрерывно и они находятся в прямой зависимости от железистости минералов. Некоторыми исследователями (Кепежинскас, Хлестов, 1971) отношение Fe/(Fe + Al) определено как железистость эпидота. В иностранной литературе это отношение называют пистацитовым компонентом (Brunsmann et al., 2002). В большинстве рассматриваемых зерен эпидота величина пистацитового компонента равна 0.14-0.22 и в отдельных зернах с

					№№ проб				
Компо-	1/11-3	10/11-2	16/11-1	1/11-2	1/11-1	10/11-3	16/11-1a	16/11-2	12/1
ненты					Породы				
	Ι	Ι	III	IY	IY	Y	Y	Y	YI
SiO ₂	48.88	47.22	54.18	62.18	63.12	6900	70.467	73.88	69.30
Al_2O_3	15.42	13.35	15.38	16.46	17.41	14.74	17.16	15.92	16.20
TiO ₂	0.88	0.60	0.92	0.48	0.55	0.24	0.10	0.04	0.37
FeO	8.54	9.65	8.33	3.52	4.45	3.52	2.01	1.29	1.49
Fe_2O_3	4.29	4.05	3.35	3.37	0.58	0.74	0.01	0.20	0.44
MnO	0.19	0.20	0.18	0.07	0.06	0.20	0.02	Сл.	0.05
MgO	7.22	9.87?	5.30	3.00	2.30	1.98	0.34	0.34	1.40
CaO	9.20	10.60	6.10	5.51	4.13	520	4.37	3.60	2.70
K ₂ O	1.81	1.35	2.74	1.81	1.96	0.69	0.51	1.00	4.38
Na ₂ O	2.51	1.75	2.44	3.79	4.33	3.86	5.26	4.97	4.40
$P_2 \tilde{O}_5$	0.01	0.01	0.15	0.05	0.11	0.01	0.11	0.09	_
SO ₃	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	0.39	Сл.	Сл.	Сл.	_
CO ₂	0.33	0.11	0.08	0.16	0.22	Сл.	Сл.	Сл.	0.12
Ппп	1.50	1.02	1.10	1.20	0.78	0.59	0.43	0.24	0,44
Сумма	100.06	99.71	100.04	100.44	100.02	100.60	100.71	100.69	99.68
F, %	65.0	58.9	69.6	70.8	69.6	66.7	84.9	81.8	61.0
La	4.6	_	24	18	13	11	_	_	6
Ce	1.3	—	49	47	24	23	_	—	8.1
Nd	9.5	_	20	21	8.4	9.3	_	_	4.6
Sm	4.2	—	4.6	4.0	2.2	3.4	_	—	1.1
Eu	1.2	—	1.1	0.70	0.60	0.44	_	—	0.8
Gd	4.4	—	2.2	2.8	1.0	1.4	_	—	< 0.92
Er	4.5	—	0.7	1.6	<0.7	1.2	—	—	<2
Yb	4.6	—	0.44	0.6	<0.2	0.34	—	—	<0.7
(La/Yb) _N	0.75	—	30.9	17	73.3	18.3	—	—	9.7
(La/Sm) _N	0.76	—	3.7	4.5	5.9	3.2	—	—	3.8
(Ce/Yb) _N	0.57	—	22.5	15.8	48.4	13.7	—	—	1.7

Таблица 1. Химический состав пород ряда мигматизации амфиболитов, мас. %, г/т

Примечание. І – амфиболиты, III – биотит-роговообманковый плагиомигматит, IY – биотитовые плагиомигматиты, Y – биотитовые плагиограниты, YI – биотитовый гранит. F = FeO + Fe₂O₃ + TiO₂/FeO + Fe₂O₃TiO₂ + MgO – здесь и в табл. 2; Сл – следы, прочерк – эл. не определялся.

низким содержанием железа составляет 0.07–0.09 (табл. 2).

Среди других минералов определен химический состав акцессорного апатита и сфена. Оба минерала, как и эпидот, имеют в своем составе довольно высокое количество кальция: в апатите CaO = 55-58 мас. %, в сфене – 27.76 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблеме мигматизации пород, в том числе и амфиболитов в Беломорском регионе, посвящено множество работ: (Беус и др., 1993; Глебовицкий, Седова, 2005; Левицкий, 2005. Козловский, 2016), в том числе и экспериментальных (Ходоревская и др., 2002). При своих исследованиях авторы нередко используют разные механизмы образования мигматитов и гранитов. Особый интерес среди мигматизированных пород представляют апоамфиболитовые амфибол-биотитовые и биотитовын плагиомигматиты, поскольку они похожи на одно-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

именные гнейсы. Вследствие значительного развития апоамфиболитовых плагиомигматитов среди беломорских пород, важна правильная их диагностика. Многие обнажения рассматриваемого участка сложены апоамфиболитовыми плагиомигматитами и в них присутствует эпидот. Согласно литературным источникам, эпидот встречается в породах разного генезиса: метаморфических, метасоматических, магматических. Наиболее характерным считается нахождение этого минерала в метаморфических породах низких и средних ступеней регионального метаморфизма фации зеленых сланцев (*T* = 250–550°С, *P* = 1.5–3–4 кбар) и фации эпидотовых амфиболитов ($T = 500-650^{\circ}$ С, P = 3.5 - 6 кбар). В фации зеленых сланцев эпидот находится в ассоциации с актинолитом, хлоритом, альбитом. Для эпидот-амфиболитовой фации типичными минералами являются: эпидот, биотит, олигоклаз и иногда – альбит. Эпидот часто относят к стресс минералам, при этом температура его образования – низкая (Дир и др., 1965). Немало науч-

11ac. 70																
Окислы	(5	12		24	28		46	54	5	6	60	62	72		89
SiO ₂	4(0.58	39.7	72	37.22	39.62		37.24	40.17	39	9.06	37.77	40.28	40.0)6	39.03
Al ₂ O ₃	29	9.71	28.4	40	29.42	31.28	,	29.56	26.76	28	8.14	27.58	25.78	24.9	98	26.34
FeO	4	2.98	9.2	21	3.86	4.40		10.57	8.60		7.27	9.99	9.63	10.5	52	9.66
CaO	20	6.73	22.6	53	27.53	24.70		22.63	24.47	25	5.52	24.06	24.30	24.4	4	24.97
					(E)	пидот.	Фор	мульні	ые коэфф	рици	енты					
Элемен	ты	6		12	24	28		46	54		56	60	62	72		89
Si		3.0)5	3.02	2.87	2.9	7	2.84	3.08		2.97	2.91	3.11	3.0	6	3.03
Al		2.6	52	2.55	2.66	2.7	7	2.65	2.42		2.53	2.53	2.34	2.2	25	2.42
Fe		0.1	9	0.59	0.23	0.2	8	0.67	0.50		0.42	0.58	0.56	0.6	7	0.56
Ca		2.1	5	1.84	2.24	1.9	8	1.85	2.00		2.08	1.99	2.00	2.0	0	2.00
Fe/(Fe +	Al)	0.0)7	0.19	0.08	0.0	9	0.20	0.17		0.14	0.19	0.19	0.2	23	0.19
Окисл	ы		11		16		21		42			55	58			88
SiO ₂			37.56		36.16		36	.88	37.4	2		37.03	36.10)		37.32
Al_2O_3			16.31		16.13		17.	.63	16.3	4		16.70	15.82	2		15.68
FeO			22.15		23.37		21.	.22	20.4	4		21.71	21.51	1		22.18
TiO ₂			2.74		2.42		1.	.10	_			2.71	2.4	5		2.65
MgO			11.55		11.90		14	.09	14.8	7		11.05	12.22	2		13.46
K ₂ O			10.30		10.02		9	.05	10.9	3		9.75	10.20	0	8.71	
F,%			69		68		61		58			69	66			65
					Б	иотит. (₽ор	мульнь	ые коэфф	ици	енты					
Элемен	ты		11		16		21		42			55	58			88
Si			2.81		2.69		2.6	55	2.73			2.79	2.71			2.71
Al ^{yi}			0.25		0.11		0.1	5	0.19			0.27	0.12			0.05
Al ^{IY}			1.19		1.31		1.3	5	1.27			1.21	1.29			1.29
Fe			1.32		1.45		1.2	.8	1.23			1.33	1.26			1.34
Ti			0.15		0.13		0.0)6	_		(0.15	0.16			0.15
Mg			1.22		1.31		1.5	2	1.67			1.24	1.46			1.46
Κ			0.98		0.95		0.8	33	1.02		(0.94	0.94			0.80

Таблица 2. Химический состав эпидота и биотита и их формульные коэффициенты Эпидот. Химический состав, мас. %

Примечание. Fe/(Fe + Al) – пистацитовый компонент эпидота. Формульные коэффициенты минералов расчитаны по методу (Борнеман-Старынкевич, 1964).

ных работ, особенно иностранных авторов, в которых описывается кристаллизация эпилота в магматических породах, а также приводятся данные по моделированию магматического эпидота. Описан магматический эпидот в гранодиоритах мезазойского акреционного террейна между северной Калифорнией и юго-восточной Аляской (Е. an Zen, J.M. Hammarstrom, 1984). Они провели моделирование и получили эпидот из синтетического гранодиоритового расплава при *P* = 8 кбар. Эти авторы считают, что плутонические породы с эпидотом должны кристаллизоваться при умеренно высоком давлении, на глубинах соответствующих условиям нижней коры. В.Н. Смирнов, Е.А. Зинькова суммируя свои результаты по моделированию магматического эпилота с экспериментальными данны-МИ ДРУГИХ АВТОРОВ, ПРИШЛИ К ВЫВОЛУ, ЧТО ДЛЯ ПОЯВления магматического эпидота необходимо высокое общее давление и повышенное содержание воды в расплаве. Так, при кристаллизации Верхнесетского массива гранодиоритов на Урале,

содержащих эпидот, общее давление оценивается в 4–5 кбар, а величина водного – в 8 кбар (Смирнов, Зинькова, 1993).

Широко известно контактово-метасоматическое развитие эпидота в скарнах. При экспериментальном моделировании эпидотсодержащих скарнов было установлено, что для образования эпидотсодержащих скарнов благоприятна умеренная температура (350–500°С), повышенное отношение KCl/NaCl в растворах, а также – повышенный окислительный потенциал и активность железа (Ежов, Зарайский, 1993).

В литературе нередко описаны эпидоты метасоматического генезиса, и иногда они имеют необычные формы образования. Эпидот, слагающий формы овоидов развит на одном из участков Магаданского батолита. Овоиды имеют зональное строение. Максимальная их длина достигает 50 см. По заключению автора (Фирсов, 1959), эпидот развивается метасоматически при действии флюидов, приносящих Са и другие компоненты.

1132

Работы по Беломорскому региону, в которых эпидот был детально описан, достаточно редки, хотя уже первые исследователи отмечали присутствие эпидота в биотитовых гнейсах и амфиболитах в отдельных его частях (районы: Кайта-тундры, Вад-озера, Ковдозера) (Шуркин и др., 1962; Дук, 1967). Характеристики эпидота в них не приводится. Его называют дополнительной фазой к основному парагенезису минералов породы, но наличие участков пород, метаморфизованных в условиях эпидот-амфиболитовой фации, не отмечается. В западном Беломорье при картировании были обнаружены цоизитовые бластолиты, в которых цоизит и клиноцоизит находятся в ассоциации с лабрадором (Дук, 1967). В более поздних работах, при петрографическом описании беломорских пород в пределах Энгозерского и Ковдозерского доменов (Козлов и др., 2006), а также – в областях развития Северо-Керетьского и Тикшозерского зеленокаменных поясов (Слабунов и др., 2007) указывается на присутствие эпидота в биотитовых, биотит-амфиболовых гнейсах и амфиболитах. При этом отмечается, что эпидот – вторичный минерал.

Считается, что вторичные минералы образуются по первичным минералам под действием выветривания, гидротермальных растворов или глубинных флюилов. Для них характерно развитие в зонах трещин, дробления, в интерстициях. Они обычно мелки и обогащенны группой ОН или n H₂O) (Лодочников, 1974). В восточном Беломорье детально изучены цоизититы (Слабунов и др., 2015). Они слагают линзы разного размера среди гранито-гнейсов. По данным этих авторов, цоизититы образовались по анортозитам в условиях эклогитовой фации метаморфизма при T = $= 750^{\circ}$ C, P = 20 кбар. В корундсодержащих метасоматитах Беломорского пояса описан эпидот как минерал метасоматической зональности (Терехов, 2007).

При полевых работах мы наблюдали эпидот в плагиогранитах керетьской свиты. Его мелкие фисташковые зерна вместе с амфиболом и биотитом слагают округлые небольшие скопления, рассеянные по породе. Эпидот развивается по биотиту, возникшему при замещении амфибола. Росту эпидота способствует обилие кальция, высвобождающегося с понижением основности плагиоклаза в плагиогранитах. Имеет место метасоматический рост эпидота. Среднее содержание его в шлифах не превышает 0.6%. Рассматриваемый нами эпидот и апоамфиболитовые породы, в которых он присутствует, образуются метасоматическим путем при замещении минеральных компонентов под действием эндогенных растворов (Коржинский, 1956). Диффузионный механизм переноса вещества при метасоматозе, осуществляемого через поры в породе, представляется наиболее приемлемым, поскольку изменения структуры породы при развитии эпидота не наблюдается. При

диффузионном метасоматозе растворение старых компонентов и отложение новых происходит почти одновременно. При этом порода сохраняется в твердом состоянии.

Устойчивая ассониания минералов неосомы биотитовых плагиомигматитов представлена: Би + + Пл + Кв, а амфибол-биотитовых – Ро + Би + + Пл + Кв. В этих породах наблюдается развитие эпидота по амфиболу и биотиту. Взаимоотношения его с замешаемыми минералами всегла коррозионные. На определенной стадии образования эпидота появляются отдельные крупные его кристаллы, идиоморфно ограненные. Некоторые их грани, контактирующие с уцелевшим от замещения биотитом, тоже имеют коррозионные ограничения. Замещение амфибола и биотита происходит при реакционном взаимодействии их компонентов с компонентами флюида – появляется метасоматически образованный эпидот. При этом выделяется кремний и реализуется в виде кварцевых симплектитов в эпидоте. Присутствие эпидота в биотитовых плагиомигматитах может вызвать у геологов, считающих плагиомигматиты гнейсами, предположение, что имеет место эпидот-амфиболитовая фация прогрессивного метаморфизма. Но в этом случае эпидот должен быть самостоятельным породообразующим минералом и не иметь коррозионных отношений с другими минералами, но они наблюдаются. Подтверждением самостоятельной кристаллизации эпидота, без признаков коррозии при прогрессивном метаморфизме могут служить исследования других геологов. К примеру, в породах станового комплекса, представленных в основном амфиболитами и плагиогнейсами, метаморфизованными в условиях эпидот- амфиболитовой фации при температуре, равной 600-650°С, главным породообразующим минералом является эпидот. Наряду с эпидотом породы содержат: биотит, роговую обманку, альмандин, мусковит, кианит, альбит-олигоклаз. Но ни с одним из перечисленных минералов эпидот не вступает в реакционные взаимоотношения. Он образует самостоятельные хорошо ограненные кристаллы размером от долей мм до 1.5-3.0 мм (Козырева, Романенко, 1978)...

Можно рассмотреть другой вариант присутствия эпидота в биотитовых плагиомигматитах, как минерала пород регрессивного метаморфизма. Широко известно, что преобладающая часть пород Беломорского комплекса метаморфизована в условиях амфиболитовой фации. Предположим, что тектонические процессы вызвали на изученном участке подъем пород и последующий диафторез с образованием эпидота в биотитовых породах. Но в этом случае растворы, вызвавшие диафторез, привели бы к образованию, кроме эпидота, и других гидроксилсодержащих минералов. По роговой обманке должен развиваться тремолит, хлорит, по биотиту – хлорит, а появление эпидота вместе с альбитом произошло бы при



Рис. 5. Положение точек пистацитового компонента изученного эпидота на диаграмме $T-X_{\rm ps}$ сосуществующих цоизита и клиноцоизита. 1 – пистацитовый компонент изученного эпидота, 2 – поля пистацитового компонента по (Brunsmann et al., 2002).

разложении плагиоклаза. Но подобных превращений в рассматриваемых породах не наблюдается. Таким образом, наиболее вероятным является метасоматическое образование эпидота, наблюдаемое в апоамфиболитовых плагиомигматитах.

Температура образования эпидота лежит в пределах 400—600°С при давлении 5 кбар. Она получена при использовании диаграммы по моделированию цоизита и клиноцоизита (Brunsmann et al., 2002), на которую нанесены величины пистацитового компонента изученного эпидота (рис. 5). Согласно исследованиям разных авторов, для образования эпидота кроме температуры и общего давления важны еще многие факторы: давление воды и окиси углерода, окислительный потенциал, активность железа и другие.

выводы

В апоамфиболитовых плагиомигматитах изученного участка присутствует эпидот в количестве от 5 до 15%. Эпидот образуется при замещении амфибола и биотита. Форма выделений эпидота — от небольших зерен и узких каемок по краям замещаемых минералов до крупных идиоморфно ограненных кристаллов. Границы эпидота с замещаемыми минералами и с реликтами этих минералов — коррозионные.

В химическом составе исследованных зерен эпидота относительно немного железа, но много алюминия и кальция. Величина пистацитового компонента эпидота составляет 0.14–0.22. Образование эпидота метасоматическое при реакционном взаимодействии компонентов амфибола и биотита с компонентами флюида при температуре 400–600°С и давлении 5 кбар.

Большая часть обнажений изученной территории сложена светлыми амфибол-биотитовыми и биотитовыми породами и нередко присутствующими среди них амфиболитами в виде нешироких полос или реликтовых участков. Совокупность геологических, петрографических и геохимических характеристик пород в исследуемом районе позволяет утверждать, что амфибол-биотитовые и биотитовые их разновидности представляют собой продукты мигматизации амфиболита — плагиомигматиты.

Рассмотрение химического состава пород последовательного ряда преобразования амфиболита при мигматизации от исходного субстрата до биотитового гранита показало, что при этом процессе происходит постепенный вынос из пород ряда следующих элементов: Fe, Ti, Mg, Ca и привнос Si, Na и К. Подобное соотношение компонентов в рассматриваемых породах отвечает процессу кремнешелочного метасоматоза. Развитие метасоматического эпидота в плагиомигматитах может быть сопоставлено с базификацией. Процесс базификации, сопряженный с мигматизацией, возможно проявляется в кристаллизации и эпидота, и мономинеральных агрегатов амфибола, биотита, присутствующих в плагиомигматитах данного участка. При этом вполне вероятно используются компоненты, высвобождающиеся при мигматизации.

Метасоматический рост эпидота в породах на данной территории можно объяснить широко проявленными здесь тектоническими процессами в период эксгумации (1.8—1.75 млрд лет) пород Беломорского пояса, обусловленными развитием сдвиго-сбросовых зон, расположенных между северным и центральным доменами Беломорского пояса, которые можно рассматривать как отдельные метаморфические ядра. Это могло способствовать широкому притоку флюидов и созданию *РТ* условий для развития эпидота.

Работа выполнена в соответствии с планами фундаментальных исследований ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Армбрустер Т., Бонацци П., Акасака М., Берманец В., Шопен К., Жире Р., Хеус-Ассбихлер С., Лейбшер А., Менчетти С., Пан Я., Пазеро М. (2006) Рекомендуемая номенклатура минералов группы эпидота (краткая информация). *Журнал ЗРМО*. **135**(6), 19-23.

Беус А.А., Щербакова Т.Ф., Куклей Л.Н. (1993) Геохимические особенности гранитизации и средний состав пород Беломорского комплекса. Геохимическая эволюция гранитоидов в истории литосферы (Под ред. Беуса А.А.). М.: Наука, 69-93.

Бибикова Е.В., Слабунов А.И., Богданова С.В., Шельд Т. (1999). Тектоно-термальная эволюция Земной коры Карельской и Беломорской провинций Балтийского щита в раннем докембрии по данным изотопного U-Pb исследования сфенов и рутилов. *Геохимия*. (8), 842-857.

Бойд Ф.Р. (1961) Гидротермальные исследования амфиболитов. *Геохимические исследованияя* (Под ред.). М.: Изд-ство Иностран.лит., 474-494.

Борнеман–Старынкевич И.Д. (1964) *Руководство к* расчету формул минералов. М.: Наука, 223 с.

Глебовицкий В.А. (2005) *Ранний докембрий Балтийско-го щита*. *С.-Пб.*: Наука, 712 с.

Глебовицкий В.А., Седова И.М. (2005) Специфика позднепалеопротерозойского ультраметаморфизма в Беломорском аллохтоне. *ДАН*. **401**(1), 62-66.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. (1965) *Породообразующие минералы* **1**. М.: Мир, 371 с.

Дук В.Л. (1967) Складки зон ультраметаморфизма. Л.: Наука, 82 с.

Ежов С.В., Зарайский Г.П. (1993) Экспериментадьное моделирование эпидотсодержащих скарнов. Эксперимент в минералогии. 1 (Под ред. Эпельбаума М.Б.). М.: Черноголовка, 136-157.

Калафати Л.В. К методике геологического картирования докембрия в Ёнском и Стрельнинском районах Мурманской области. В кн.: Проблемы изучения геологии докембрия. Л., "Наука". 1967. С. 99-103.

Кепежинскас К.Б., Хлестов В.В.(1971) Статистический анализ минералов группы эпидота и их парагенетические типы. М.: Наука, 310 с.

Козлов Н.Е., Сорохтин Н.О., Глазнев В.Н. (2006) *Геология архея Балтийского щита. С.-Пб.*: Наука, 345 с

Козырева И.В., Романенк И.М. (1978) Минералы группы эпидота в глубокометаморфизованных породах Станового комплекса. Минералы и парагенезисы минералов (Под. ред. Токаревой Т.Н.). Л.: Наука, 131-140.

Козловский В.М. (2006) Физико-химическая модель образования свекофенских плагиомигматитов Беломорского комплекса.Северной Карелии. *Геохимия*. (9), 924-936.

Kozlovsky V.M. (2006) Pphysicochemical model for the genesis of svecofennian plagiomigmatites of the belomorian complex, northern Karelia *Geochem. Int.* **44**(9), 855-866.

Козловский В.М., Бычкова Я.В. (2016) Геохимическая эволюция амфиболитов и гнейсов Беломорского подвижного пояса в процессе палеопротерозойского метаморфизма. *Геохимия*. (6), 543-557.

Kozlovskii V.M., Bychkova Y.V. (2016) Geochemical evolution of amphibolites and gneisses of the Belomorian mobile belt during paleoproterozoic metamorphism *Geochem. Int.* **54**(6). 529-542.

Коржинский Д.С. (1955) Очерк метасоматических процессов. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-ство АН СССР, 332-452.

Кориковский С.П. (1967) Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М.: Недра, 298 с.

Миллер Ю.В., Милькевич Р.И. (1995) Покровноскладчатая структура Беломорской зоны и ее соотношения с Карельской гранит-зеленокаменной областью. *Геотектоника*. (6), 80-92.

Левицкий В.И. (2005) Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск: Изд-ство АН, 342 с.

Лодочников В.Н. (1974) Главнейшие породообразующие минералы. М.: Недра, 246 с.

Слабунов А.И., (2008) Геология и геодинаимика архейских подвижных (на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита). Петрозаводск. Карельский научн. Центр РАН, Ин-т Геологии. 296 с.

Слабунов А.И., Володичев О.И., Сяоли Ли, Максимов О.А. (2015) Архейские цоизититы Гридинского эклогитсодержащего меланжа (Беломорская провинц)): геология, U-Pb возрасты цирконов и геодинамические следствия. *Труды КНЦ РАН.* **14**, 85-105.

Смирнов В.Н., Зинькова Е.В. (1993) Магматический эпидот в гранитоидах Верхнесетского массива (Средний Урал). ДАН. **329**(3), 332-335.

Терехов Е.Н.(2007) Особенности распределения РЗЭ в корундсодержащих и других метасоматитах периода подъема к поверхности метаморфических пород Беломорского пояса (Балтийский щит). *Геохимия*. (4), 411-428.

Terekhov E.N. (2007) REE Distribution in Corundum-Bearing and Other Metasomatic Rocks during the Exhumation of Metamorphic Rocks of the Belomorian Belt of the Baltic Shield. *Geochem. Int.* **45**(4), 364-380.

Терехов Е.Н. (2007) Лапландско-Беломорский подвижный пояс как пример корневой зоны палеопротерозойской рифтовой системы Балтийского щита. *Литосфера*. (6), 15-39.

Чамов Н.П. (2016) Строение и развитие Среднерусско-Белоруской провинции в неопротерозое. М.: ГЕОС, 215 с. Чуйкина Е.П. Структура и пегматитоносность Северной Карелии. В сб.: Мусковитовые пегматиты СССР, Л.: Наука. 1975. С. 153-159.

Фирсов Л.В. (1959) Метасоматические эпидотовые овоиды в порфиритах. *Труды Всесоюзного науч-иссл.* Ин-та золота и редких металлов XIУ (Под ред. Ваншейдта Н.А.) Изд-ство Магалан, 117-124.

Ходоревская Л.И., Шмонов В.М., Жариков В.А. (2002) Экспериментальное моделирование гранитизации амфиболита при 750°С и давлении 5 кбар. *ДАН.* **383**(2), 244-247.

Шуркин К.А., Горлов Н.В., Салье М.Е. (1962) Беломорский комплекс Северной Карелии и юго-запада Кольского п-ва. Геология и пегматитоносность Труды. ЛА-ГЕД. 14 М.-Л.: Изд-ство АН ССС, 306 с.

Щербакова Т.Ф. (1988) Амфиболиты Беломорского комплекса и их гранитизация. М.: Наука, 144 с.

Brunsmann A., Franz G., Heinrich W. (2002) Experimental investigation of zoisite-clinozoisite phase equilibria in the system CaO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**, 115-130.

Davy P., Guerin G., Brun J.P. (1989) Thermal constrains on the tectonic evolution of a metamorphic core complexes (Santa Catalina Mountains) *Earth Planet. Sci. Let.* **94**. 425-440.

Prunier A.R., Hewrrr D.A. (1985) Experimental observations on coexisting zoisite-clinozoisite *Amer. Mineralogist.* **70**, 375-378.

Zen E-an, Hammarstrom J.M. (1984) Magmatic epidote and its petrologic significance. *Geology*. **12**(19), 515-518.

ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ МЕКСИКАНСКОГО ЗАЛИВА

© 2021 г. М. А. Левитан^{а, *}, Т. Н. Гельви^а, Л. Г. Домарацкая^а

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

*e-mail: m-levitan@mail.ru Поступила в редакцию 07.05.2020 г. После доработки 10.11.2020 г. Принята к публикации 05.12.2020 г.

Впервые описана литолого-фациальная зональность нео- и эоплейстоцена Мексиканского залива по данным глубоководного бурения. Обсчет соответствующих карт, включающих изопахиты, объемным методом А.Б. Ронова позволил рассчитать количественные параметры седиментации для выделенных различных типов плейстоценовых осадков. Выявлено возрастание роли терригенных отложений в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом. Возможные причины этого явления могут быть связаны с эволюцией гидрографической сети США, историей четвертичного оледенения, колебаниями уровня Мирового океана.

Ключевые слова: Мексиканский залив, эоплейстоцен, неоплейстоцен, площади, массы сухого осадочного вещества, объемы, массы осадков в единицу времени, карбонатные осадки, терригенные осадки, фэн Миссисипи

DOI: 10.31857/S0016752521100046

Настоящая статья является частью большого проекта по плейстоценовым отложениям подводных окраин Мирового океана (Левитан и др., 2018, 2019, 2020_{1,2} и др.). В этом проекте раздельно рассматриваются неоплейстоцен, т.е. средний и поздний плейстоцен (Q_{2+3} , округленно 0.01– 0.80 млн лет), и эоплейстоцен или ранний плейстоцен [Q_1 , округленно 0.80–1.80 млн лет по "старой" шкале, (Gradstein et al., 2004)].

Мексиканский залив относится к типичным пассивным континентальным окраинам Атлантического океана с хорошо выраженными широкими шельфами, разнообразными континентальными склонами и подножьями, а также с глубоководной котловиной. Этот геологический объект отличается хорошей изученностью, однако огромные скорости седиментации в неоплейстоцене существенно затрудняют построение литолого-фациальных карт с изопахитами. Вероятно, поэтому в научной литературе их нет, а предлагаемые в данном разделе картографические построения в значительно степени носят гипотетический характер, особенно для эоплейстоценовых отложений.

СОВРЕМЕННЫЕ УСЛОВИЯ СЕДИМЕНТАЦИИ

Как уже отмечалось, в Мексиканском заливе хорошо развиты континентальные шельфы, отличающиеся особенно большой шириной к западу от Флориды (Флоридская банка), к западу от дельты Миссисипи и к северу от полуострова Юкатан (банка Кампече) (рис. 1). В глубоководных ограничениях континентальных склонов обращают на себя внимание три эскарпа, возможно, эрозионного происхождения: эскарпы Флориды, Сигсби и Кампече (рис. 1, Bouma et al., 1983). Глубже 3000 м расположена котловина Сигсби, максимальная глубина которой достигает 3800 м. В настоящее время ее поверхностный рельеф представлен фэном Миссисипи в восточной части и абиссальной равниной Сигсби - в западной. Современный фэн Миссисипи состоит из трех частей: верхнего, среднего и нижнего фэнов (рис. 1). В каждом из них существует сложная система каналов и намывных валов (channellevee complexes), а также пространств между этими комплексами (overbanks). В более древние отрезки четвертичного периода внешние границы фэна располагались южнее и гораздо дальше на запад (Bouma et al., 1986, рис. 1). В западной половине северной континентальной окраины Мексиканского залива и в юго-западной части бассейна находятся поля развития диапиров, сложенных каменной солью позднеюрского возраста (Ewing et al., 1969, рис. 1). Они росли даже в плейстоценовое время, создавая сложный рельеф сочетания куполов и межкупольных впадин и депрессий.

С некоторой долей условности можно утверждать, что северная половина Мексиканского зали-



Рис. 1. Расположение скважин глубоководного бурения в Мексиканском заливе. Условные обозначения: *1* – скважины глубоководного бурения; *2* – области развития соляных диапиров; *3* – эскарпы; *4* – древние границы фэна Миссисипи; *5* – границы современных частей фэна Миссисипи; *6* – изобаты (в м); *7* – поверхностные течения; *8* – придонные течения. I – верхний фэн; II – средний фэн; III – нижний фэн. 1 – банка Кампече; *2* – котловина Сигсби; *3* – эскарп Флориды; *4* – эскарп Сигсби; *5* – эскарп Кампече. Дополнительные объяснения даны в тексте.

ва относится к субтропическому климатическому поясу, а южная — к тропическому. Рассматриваемый бассейн — один из наиболее тепловодных в Мировом океане: среднемесячная температура его поверхностных вод колеблется от $+17.6^{\circ}$ С в феврале до $+30.1^{\circ}$ С в августе (www.weatherarchive.ru). Нельзя не отметить, что в Мексиканском заливе часто зарождаются тропические ураганы, обрушивающиеся на южное побережье США.

В заливе выделяются две основные водные массы, горизонтальная циркуляция в которых совершенно различна. В поверхностной водной массе, занимающей объем водной толщи от поверхности моря до 1200 м, господствует антициклонический круговорот, иногда называемый в

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

публикациях на русском языке Петлевидным течением (Gulf Loop) (рис. 1). Оно продолжает Юкатанское течение Карибского моря, огибает банку Кампече и поворачивает на запад. Далее, следуя общей морфологии рельефа, поворачивает к северу и, затем, на восток и на юг, где по проходу между Кампече и Флоридой впадает во Флоридское течение (DeHaan, Sturges, 2005).

В глубоководной водной массе (от 1200 м до дна), напротив, развит циклонический круговорот. Здесь поток воды, выходящий на глубине из Юкатанского пролива, следует на север вдоль континентальной окраины Флориды, затем вдоль континентальных окраин, соответственно, севера, запада и юга Мексиканского залива устремляется на юг и далее выходит во Флоридский пролив (DeHaan, Sturges, 2005).

Мексиканский залив относится к бассейнам с небольшой первичной продукцией: почти на всей его площади (за исключением прибрежных районов) ее величина составляет порядка 3.0-3.5 г С/м²/год, а вблизи береговой линии (особенно рядом с дельтой Миссисипи) возрастает до 4.5-5.0 г С/м²/год. Важно отметить, что для района подводной дельты Миссисипи отмечена четкая положительная корреляция между первичной продукцией и суммой нитратов и нитритов в морской воде (Lorenz et al., 1997).

Основными источниками снабжения Мексиканского залива терригенным материалом являются реки. Главную роль при этом играет объединенная гидрологическая система рек Миссури и Миссисипи, занимающая третье место в мире по суммарной длине. Площадь водосборного бассейна составляет более половины площади равнинной части США южнее Канады. До 1960 г. твердый сток был равен около 400 млн т/год (Меade, Moody, 1984). Позже река была сильно зарегулирована и твердый сток сократился примерно на 10%. Здесь важно отметить, что истоки обеих рек находятся вне гористой зоны, расположенной на западе США. Среди водотоков - поставщиков терригенного осадочного вещества - следует указать также на многочисленные небольшие реки полуострова Флорида, штата Техас и на р. Рио Гранде, в своем нижнем течении разделяющую США и Мексику.

Распределение осадков поверхностного слоя на дне Мексиканского залива выглядит следующим образом (Емельянов и др., 1989-1990): континентальные окраины северной части бассейна и северная половина дна котловины Сигсби сложены терригенными осадками, причем пески прибрежной зоны на шельфах сменяются алевритами, которые на внешнем шельфе быстро уступают место алевритово-пелитовым и пелитовым илам, доминирующим на склонах и в абиссали. Содержание $CaCO_3$ в них, как правило, не превышает 10-15%. Южнее роль карбонатов возрастает, и в южной части котловины и на шельфах Южной Флориды и запада Мексиканского залива отлагаются, в основном, слабокарбонатные тонкие илы с содержанием СаСО₃ порядка 20-40%. Наконец, дно банки Кампече занято биогеннообломочными карбонатами, а ее склон – фораминиферово-кокколитовыми илами.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Мексиканском заливе глубоководное бурение проведено в следующих рейсах: DSDP №№ 1 (скважины №№ 1–3) (Ewing et al., 1969), 10 (скважины №№ 85–97) (Worzel et al., 1973), 77 (скважины №№ 535–540) (Buffler et al., 1984), 96 (скважины №№ 614–624) (Bouma et al., 1986); ODP №№ 100 (скв. 625) (Rabinowitz et al., 1985); IODP № 308 (скважины №№ U 1319–U 1324) (Flemings et al., 2005). На рис. 1 показаны: расположение скважин глубоководного бурения, контуры современного фэна Миссисипи, границы древнего фэна, контуры полей развития соляных диапиров в пределах бассейна, эскарпы, течения в поверхностной и глубинной водных массах.

Были построены литолого-фациальные карты и схемы изопахит для нео- и эоплейстоцена масштаба 1 : 10000000 в равноплощадной поперечной азимутальной проекции, при этом в качестве батиметрической основы использовалась карта ГЕБКО, опубликованная в 2004 г. (www.gebco.org). С целью получения количественных критериев седиментации вышеупомянутые карты были обработаны с помощью объемного метода.

Необходимо отметить, что построение литолого-фациальных карт. особенно для эоплейстоцена, осуществлялось не только по фактическим данным, но и, в большой степени, по нашим гипотетическим (модельным) соображениям. Дело в том, что скорости селиментации в Мексиканском заливе чрезвычайно высоки. Например, для осадков, накопившихся в течение МИС (морских изотопных стадий) 2-4 в фэне Миссисипи, они нередко превышают 1000 см/тыс. лет без учета уплотнения (Bouma et al., 1986) и, как правило, возраст осадков в забое не выходит за пределы позднего неоплейстоцена. В районе скв. 615 мощность плейстоценовых отложений, судя по геофизическим данным, достигает 1.5 км (Bouma et al., 1986). В некоторых скважинах, вскрывших турбидитовый комплекс, удалось определить соотношение мощностей между неоплейстоценом и эоплейстоценом. Например, в скв. 91 мощность неоплейстоценовых осадков равна 415 м, а эоплейстоценовых – 95 м. В скв. 96 неоплейстоценовые отложения слагают 650 м, а видимая мошность эоплейстоцена составляет 85 м (ниже перерыв до олигоцена) (Worzel et al., 1973). Следовательно, достоверных данных очень мало и авторы приняли гипотезу о том, что в мощных терригенных комплексах соотношение мощностей неоплейстоцена и эоплейстоцена составляет, видимо, 4:1.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В истории четвертичного осадконакопления в Мексиканском заливе большую роль играли колебания положения уровня моря. Современная береговая линия — результат, в основном, послеледникового глобального подъема этого уровня, прекратившегося после среднеголоценового оптимума. В соответствии с ледниково-межледни-



Рис. 2. Литолого-фациальная карта неоплейстоценовых отложений Мексиканского залива. Условные обозначения: *I* – терригенные турбидиты; *2* – пески; *3* – гемипелагические глины; *4* – карбонатные турбидиты; *5* – карбонатно-обломочные осадки; *6* – фораминиферово-кокколитовые илы; *7* – кокколитовые глины; *8* – фораминиферовококколитовые глины; *9* – скважины глубоководного бурения; *10* – изобаты (в м); *11* – древняя береговая линия.

T .

90°

"""=== 4日日日5 ニーエー6 シュー7

ковыми циклами уровень моря поднимался во время межледниковий и, в меньшей степени, интергляциалов и падал во время оледенений. В неоплейстоценовое время максимальные амплитуды положения уровня моря в Мексиканском заливе составляли от -120 до +20 м (Davis, 1991), при этом его средний уровень, по нашим оценкам, был равен примерно -70 м. В эоплейстоцене гляциоэвстатические колебания уровня моря были существенно меньше, чем в неоплейстоцене, а его среднее положение составляло примерно -40 м.

95°

Масштаб 1 : 10000000

30°

25°

 20°

Неоплейстоцен. На составленной литологофациальной карте неоплейстоценовых отложений Мексиканского залива (рис. 2) береговая линия условно помещена на современную глубину 70 м и довольно сильно смещена в сторону моря по

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

сравнению с современной ситуацией. На северо-западном, северном и восточном средних шельфах были развиты терригенные пески, сменявшиеся на внешних шельфах крупными алевритами и, в основном, мелкоалевритовыми, алевритово-пелитовыми и пелитовыми илами. На банке Кампече накапливались органогенно-обломочные карбонатные осадки практически без литогенной примеси.

9 - 10 + 11

КАРИБСКОЕ МОРЕ

85°

.

Верхняя часть континентального склона Западной Флориды была ареной накопления глинистых фораминиферово-кокколитовых илов, а нижний склон был занят переслаиванием глинистых наноилов и гемипелагических глин, причем считается, что эти глины получали вещество для своего формирования из мощного нефелоидного слоя, существовавшего над фэном Миссисипи, главным образом, в периоды оледенений (Rabinovitz et al., 1985).

Континентальные склоны Луизианы, Техаса и Северной Мексики в неоплейстоцене были покрыты чехлом гемипелагических глин, вещество для которых поставлялось твердым стоком рек, а далее подхватывалось на границах шельфов и континентальных склонов илистыми потоками (mud flows) и перемещалось на нижние батиметрические горизонты. Мористее пояс глин сменялся тонкими терригенными турбидитами, источниками вещества для которых, помимо определяющей роли речной системы Миссури—Миссисипи, служили реки Техаса и Северной Мексики, особенно Рио Гранде. Континентальные склоны юго-западной и южной частей залива были устланы фораминиферово-кокколитовыми илами.

Огромное поле тонкозернистых терригенных турбидитов, занимающее центральную часть залива, состоит из нескольких частей. На северном континентальном склоне (вероятно, до 90° западной долготы) и в котловине Сигсби господствует фэн Миссисипи. Для осадков, слагающих его верхнюю, среднюю и нижнюю лопасти, типично преобладание алевритово-пелитовых и пелитовых разностей с прослоями силта. Песков относительно мало. Гравийно-песчаный материал встречается, преимущественно, в основании разрезов каналов, характеризуя стадии их врезания. Достаточно характерно сочетание литологических разностей, вскрытых в скв. 622 и 623: 5% песка, 60-65% полосчатых силтов и алевритово-пелитовых илов, 20-25% массивных пелитовых и алевритово-пелитовых илов (Bouma et al., 1986). Содержание CaCO₃, представленных остатками раковинок фораминифер и кокколитами, не превышает обычно 15%. Развиты биотурбационные, горизонтально-слоистые и градационные текстуры. Иногда наблюдаются деформации, связанные с подводными оползнями.

Как правило, осадки фэна Миссисипи обогащены кварцем (Mazullo, 1986) и в них наблюдается повышенное отношение плагиоклазов к калиевым полевым шпатам (Zemmels, Cook, 1973). Судя по минералогическим данным, часть обломочных минералов в фэн Миссисипи поставляется не только из питающей провинции р. Миссисипи, но и реками Западной Флориды (Mazullo, 1986).

Тонкозернистые турбидиты нижнего континентального склона Техаса сосредоточены, в основном, в межкупольных впадинах и отличаются, естественно, крайне неравномерным распределением мощностей. Для них характерно несколько повышенное содержание калиевых полевых шпатов (Zemmels, Cook, 1973).

Наконец, на траверзе р. Рио Гранде нижний склон и крайняя западная часть котловины Сигсби заняты тонкозернистыми терригенными турбидитами, для которых типичны слегка повышенные содержания обломочных карбонатов (Zemmels, Cook, 1973).

На юго-западе бассейна вышеуказанные поля развития фораминиферово-кокколитовых илов и терригенных турбидитов разделяются меридионально вытянутой полосой переслаивающихся пачек фораминиферово-кокколитовых илов и гемипелагических глин. На северо-западном континентальном подножье банки Кампече найдены терригенно-карбонатные турбидиты, вмещающие обломки доломитизированных известняков средней части мела из Юкатанской карбонатной платформы (Worzel et al., 1973).

В неоплейстоценовых осадках западной части бассейна практически постоянно в качестве акцессорной примеси встречаются вулканические стекла, чье происхождение связано с извержениями вулканов Центральной Америки.

Перед описанием распределения мощностей неоплейстоценовых отложений Мексиканского залива следует остановиться на их специфике. Полная мощность осадков неоплейстоцена вскрыта бурением, главным образом, в западной части бассейна и на континентальном склоне Северной Флориды.

Для турбидитового комплекса полная мощность установлена на его западном окончании (скв. 91, мощность 415 м) и на юго-восточном окончании (скв. 96, мощность 650 м). В верхнем фэне Миссисипи вскрыта видимая мощность неоплейстоценовых отложений, равная 607 м (скв. U 1324), при этом возраст слоев осадков в забое составляет всего лишь 65 тыс. лет (Flemings et al., 2005). Во всех остальных скважинах известны лишь верхние части неоплейстоценового разреза, составляющие, как правило, несколько сот метров. Рассчитанные по стратиграфическим данным скорости седиментации (без учета уплотнения) колеблются от 50 см/тыс. лет (скв. 91) до более 1000 см/тыс. лет (скв. 616, 621, 622). По геофизическим данным предполагается, что в северной части нижнего фэна Миссисипи (в районе скв. 615) мощность неоплейстоценовых отложений может достигать 1200 м. В межсолянокупольных впадинах на континентальном склоне Техаса мощность неоплейстоцена (с учетом явлений подводного оползания), вероятно, составляет от 300 до 400 м.

Чрезвычайно интересны материалы по колебаниям скоростей седиментации во впадинах на континентальном склоне Техаса. Так, в скв. 619 скорости седиментации без учета уплотнения (в см/тыс. лет) в голоцене (МИС 1) были равны 41.7, в МИС 2 – 194.5, в МИС 3 – 23.8, в МИС 4 – 76.0. Соответствующие значения по скв. U 1322 составляют: 89–180, 1220, 320 и более 1600 см/тыс. лет. Таким образом, весьма четко выявлена связь между климатическими колебаниями, на основе которых выделены морские изотопные стадии, и ско-



Рис. 3. Схема изопахит неоплейстоценовых осадков. Условные обозначения: *1* – скважины глубоководного бурения; *2* – изобаты (в м); *3* – изопахиты (в м).

ростями седиментации: для нечетных стадий, характеризующихся относительными потеплениями и подъемом уровня моря, типичны пониженные скорости седиментации, а для четных (с противоположными характеристиками) — повышенные.

С учетом вышеизложенных материалов рассмотрим составленную нами схему расположения изопахит неоплейстоценовых отложений (рис. 3). Необходимо отметить, что в областях развития солянокупольной тектоники развит очень расчлененный рельеф и требуются весьма детальные геолого-геофизические данные для построения карт изопахит. Поскольку такими данными авторы не располагают, то для этих областей при схематическом картировании мощностей принят принцип интер- и экстраполяции максимальных мощностей неоплейстоценовых отложений, аккумулированных в межкупольных впадинах.

Итак, на шельфах Флориды и Луизианы, а также на банке Кампече мошности составляют от 50 до 100 м. Шельфы Техаса и Северной Мексики обладают более мощным чехлом неоплейстоценовых отложений - от 100 до 200 м. В верхней части континентального склона Флориды и участками на континентальном склоне банки Кампече встречаются участки развития маломощного покрова неоплейстоцена – 50 м и менее. В основном, однако, на континентальных склонах мощности возрастают по направлению к депоцентру, находящемуся в глубоководной котловине Сигсби, и составляют 200-400 м и более. Наибольшие мощности на рис. 3 оконтурены изопахитой 400 м, но при анализе необходимо иметь в виду приведенные выше материалы о полной мощности неоплейстоценовых отложений и понимать, что местами в фэне Миссисипи эта величина может превышать 1000 м и даже больше.

1141



Рис. 4. Литолого-фациальная карта эоплейстоценовых отложений Мексиканского залива. Условные обозначения: *1* – терригенные турбидиты; *2* – пески; *3* – гемипелагические глины; *4* – карбонатные турбидиты; *5* – карбонатнообломочные осадки; *6* – кокколитовые илы; *7* – фораминиферово-кокколитовые илы; *8* – кокколитовые глины; *9* – фораминиферово-кокколитовые глины; *10* – скважины глубоководного бурения; *11* – изобаты (в м); *12* – область отсутствия осадков; *13* – древняя береговая линия.

Эоплейстоцен. Выше уже отмечалось, что в большом числе скважин, пробуренных в Мексиканском заливе, не удалось вскрыть эоплейстоценовые отложения из-за огромной мощности неоплейстоцена. Однако в юго-восточной части бассейна осадки эоплейстоцена отсутствуют по другой причине: здесь как минимум в 4-5 скважинах обнаружен перерыв в седиментации между отложениями верхнего неоплейстоцена и неогеновыми или даже олигоценовыми осадками (рис. 4). Поэтому надежных данных об эоплейстоцене очень мало и составленная нами литолого-фациальная карта (рис. 4), скорее, является гипотетической схемой или моделью на качественном уровне.

В эоплейстоцене береговая линия располагалась, видимо, на глубине, не превышающей 40 м. В общих чертах литолого-фациальные карты неои эоплейстоцена очень похожи (рис. 2 и 4). Проще не описывать карту эоплейстоцена в деталях, а указать на основные отличия от неоплейстоценовой карты. Они заключаются, во-первых, в наличии области отсутствия осадков данного возраста на юго-востоке бассейна (рис. 4); во-вторых, в том, что на континентальном склоне Флориды накапливались более карбонатные осадки (переслаивающиеся глинистые наноилы и наноилы); в-третьих, в смещении северо-западной границы поля развития турбидитов в юго-восточном направлении. Остальные отличия не носят существенный характер.

Вероятно, более важными являются различия в мощностях. Сравнение рис. 3 и 5 показывает, что в



Рис. 5. Схема изопахит эоплейстоценовых осадков. Условные обозначения: *1* – скважины глубоководного бурения; *2* – изобаты (в м); *3* – изопахиты (в м); *4* – область отсутствия осадков.

эоплейстоцене (несмотря на его большую продолжительность чем неоплейстоцена) изопахита 200 м оконтуривает совсем небольшую площадь в районе эскарпа Сигсби. Изопахиты 300 и 400 м отсутствуют. Наконец, как отмечалось выше, на юго-востоке залива в нижней части континентального склона и на континентальном подножье закартирована площадь с "нулевыми" мощностями.

Количественные параметры седиментации. В табл. 1 приведены данные по площадям и объемам закартированных осадков. В неоплейстоцене площадь распространения осадков составила 1179.1 тыс. км², а их объем — 239.6 тыс. км³. По убыванию площадей получился такой ряд: терригенные турбидиты (462.3 тыс. км²), фораминиферово-кокколитовые илы (262.0 тыс. км²), гемипелагические глины (173.2 тыс. км²), фораминифе

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

рово-кокколитовые глины (66.8 тыс. км²). Другие типы осадков, включая их переслаивания, занимают меньшую площадь. По уменьшению объемов (в процентах от общего объема неоплейстоценовых осадков) ряд выглядит следующим образом: терригенные турбидиты (62.1), гемипелагические глины (16.0), фораминиферово-кокколитовые илы (12.0), все остальные осадки – менее 3.5% каждый (табл. 1).

В эоплейстоцене площадь распространения осадков составила 1193.8 тыс. км², а их объем — 114.2 тыс. км³. Область отсутствия осадков равна 32.4 тыс. км². По убыванию площадей получился такой ряд: гемипелагические глины (318.8 тыс. км²), терригенные турбидиты (307.6 тыс. км²), форамини-ферово-кокколитовые илы (243.6 тыс. км²), карбо-

ЛЕВИТАН и др.

Возраст	Пес	ки	Гемин гли	пелаг. ны	Тер турби	риг. цигы	Фор нанс	рам рилы	Фор наног	ам лины	На гли	но- ны	Карбо облом отлож	натно- очные кения	Кар нат турби	бо- ные цигы	Нано	оилы	Bce oc	адки
Неоплей-	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V
стоцен	54.4	7.7	280.0	38.3	506.8	148.8	307.5	28.8	66.8	4.5	23.2	4.5	47.2	3.5	6.4	0.1	0	0	1179.1	239.6
Эоплей-	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V
стоцен	89.8	8.9	318.8	25.1	307.6	42.5	243.6	10.8	94.0	7.7	79.2	3.7	97.6	14.0	20.0	0.6	47.2	0.9	1193.8	114.2

Таблица 1. Площади (S, тыс. км²) и объемы (V, тыс. км³) плейстоценовых отложений Мексиканского залива

Таблица 2. Массы сухого осадочного вещества (*M*, 10¹⁸ г) и скорости накопления (*I*, 10¹⁸ г/млн лет) плейстоценовых отложений Мексиканского залива

Возраст	Пески		Геми гли	пелаг. іны	Тер турби	риг. ідиты	Фо нанс	рам рилы	Фор наноі	ам лины	Нано	ГЛИНЫ	Карбо облом отлоя	натно- очные кения	Карбол турби	натные ідиты	Нано	оилы
Неоплей-	Μ	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι
стоцен	8.3	10.5	27.6	34.9	188.6	238.7	21.6	27.3	3.2	4.0	3.1	3.9	3.5	4.4	0.1	0.1	0	0
Эоплей-	Μ	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι	М	Ι
стоцен	10.7	10.7	20.7	20.7	59.5	59.5	9.2	9.2	5.8	5.8	2.8	2.8	15.5	15.5	0.8	0.8	0.7	0.7

натно-обломочные отложения (97.6 тыс. км²), фораминиферово-кокколитовые глины (94.0 тыс. км²). Другие типы осадков, включая их переслаивания, занимают меньшую площадь. По уменьшению объемов (в процентах от общего объема эоплейстоценовых осадков) ряд выглядит следующим образом: терригенные турбидиты (37.2), гемипелагические глины (22.0), карбонатно-обломочные отложения (12.3), все остальные осадки – менее 10.0% каждый (табл. 1).

Пересчет объемов натуральных осадков в массы сухого осадочного вещества (M, 10^{18} г) был произведен с учетом материалов по влажности и плотности натуральных осадков, приведенных в вышеперечисленных отчетах по рейсам глубоководного бурения.

Затем массы были пересчитаны в скорости накопления (I, 10¹⁸ г/млн лет) с учетом принятой продолжительности (Gradstein et al., 2004) неоплейстоцена (0.79 млн лет) и эоплейстоцена (1.0 млн лет) (табл. 2).

По массам осадки неоплейстоцена убывают в следующем ряду: терригенные турбидиты (188.6 × × 10^{18} г), гемипелагические глины (27.6 × 10^{18} г), фораминиферово-кокколитовые илы (21.6 × 10^{18} г). Массы сухого осадочного вещества в других типах осадков составляют менее 10×10^{18} г. Естественно, что именно в этом ряду убывают и скорости накопления (табл. 2).

В эоплейстоцене массы сухого осадочного вещества по убывающей образовали такой ряд: терригенные турбидиты (59.5 × 10¹⁸ г), гемипелагические глины (20.7×10^{18} г), карбонатно-обломочные отложения (15.5×10^{18} г), пески (10.7×10^{18} г). Массы сухого осадочного вещества в других типах осадков составляют менее 10×10^{18} г. В таком же ряду убывают и скорости накопления (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представляется логичным обсудить полученные результаты раздельно для аккумуляции терригенных и карбонатных осадков.

Терригенная седиментация. Как следует из всего вышеизложенного и, особенно, из табл. 2, в изученном регионе (особенно в его северной части), безусловно, в плейстоцене доминировала терригенная седиментация. Скорость накопления терригенного вещества в неоплейстоцене превышала скорость накопления карбонатного материала в 8 раз, а в эоплейстоцене — в 3 раза.

При этом ведущую роль играла поставка терригенного материала флювиальными потоками, среди которых, без сомнения, преобладала объединенная речная система Миссисипи–Миссури. Именно эта система поставила абсолютно большую часть терригенного вещества, образовавшего из материала турбидных течений грандиозный плейстоценовый фэн Миссисипи. Нельзя не отметить, что его площадь в плейстоцене была гораздо больше, чем в голоцене и в современную эпоху (Bouma et al., 1986). Помимо этого фэна необходимо отметить обширные поля развития гемипелагических глин, которые, судя по детальным литологическим описаниям в отчетах по глубоководному бурению, накапливались в основном из нефелоидного слоя над внешними шельфами и континентальными склонами севера Мексиканского залива. Оставшаяся часть пелитового материала распространялась в верхних горизонтах водной толщи и разносилась предшественниками тех течений, которые существуют и сейчас (см. раздел "Современные условия седиментации").

Обсчет данных табл. 2 показал, что отношение скорости накопления терригенного вещества в неоплейстоцене к этому же параметру в эоплейстоцене равно 3.0. При этом изменилась и структура терригенной седиментации: если в неоплейстоцене отношение масс сухого осадочного материала терригенных турбидитов к массе гемипелагических глин составляло 6.8, то в эоплейстоцене – только 5.6. Таким образом, в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом не только резко выросла скорость накопления терригенного вещества, но и изменилось соотношение между основными агентами его аккумуляции. Нельзя не отметить, что точно такие же выводы принесло изучение плейстоценовой пелагической седиментации в Тихом океане (Левитан и др., 2013).

Что же явилось причиной, вызвавшей столь резкое возрастание потоков терригенного материала и смену структуры агентов аккумуляции в бассейне Мексиканского залива в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом? Следует еще раз подчеркнуть, что даже самые верхние притоки системы Миссисипи–Миссури не дренируют очень активный в неотектоническом отношении горный пояс Кордильер. Относительно слабая неотектоническая активность Аппалачей (Poag et al., 1989), скорее всего, не в состоянии объяснить наблюдаемый феномен. Гляциоизостатическое поднятие после определенных периодов оледенений было наиболее мощным после позднего висконсина (МИС 2) (Andrews, 1991) и, соответственно, также не может служить важной причиной описанного явления. Тем не менее, ранняя дегляциация со скоростями воздымания до 10 м/100 лет внесла свой вклад.

Выше на основе материалов отчетов по рейсам глубоководного бурения в Мексиканском заливе было доказано, что скорости седиментации в фэне Миссисипи и во впадинах на северном континентальном шельфе заметно возрастали в периоды оледенений и падали – в периоды межледниковий. В неоплейстоцене наиболее сильное оледенение на территории США произошло в позднем висконсине и по масштабам оно намного превосходило все предшествовавшие оледенения плейстоцена (Ehlers, Gibbard, 2012). На юге граница распространения Лаврентийского ледникового щита доходила до 36° с.ш. Сопровождавшие это оледенение поля развития мощных перигляциальных отложений размывались верх-

ними притоками Миссисипи—Миссури и осадочный материал в значительной степени доходил до Мексиканского залива. Представляется, что, возможно, именно это обстоятельство во многом объясняет описываемый феномен.

Дополнительным объяснением может явиться история колебаний уровня Мирового океана в заливе, с его повышениями во время межледниковий, падениями в периоды оледенений и общим трендом падения от эоплейстоцена к неоплейстоцену (Davis, 1991). Такие изменения базиса эрозии для гидрологической системы США, действительно, могли сыграть свою роль в изменениях потока поступавшего в бассейн терригенного вещества.

Повышение относительной роли турбидных потоков в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом, безусловно, было связано с резким возрастанием самого потока осадочного вещества с водосборного бассейна в бассейн седиментации.

Карбонатная седиментация. В Мексиканском заливе карбонатные осалки в плейстоцене, как и в современную эпоху, были распространены в южной части бассейна (рис. 2 и 4). Среди карбонатных литотипов явно доминировали планктоногенные отложения, состоящие, главным образом, из раковинок планктонных фораминифер и кокколитов (табл. 1 и 2). Отмечены редкие птероподы. Река Рио Гранде поставляла небольшое количество обломочных карбонатов. На банке Кампече в четвертичное время накапливались карбонатно-обломочные бентогенные отложения, сложенные в основном раковинами двустворчатых моллюсков и гастропод. По каньонам континентального склона этой банки временами сходили турбидные потоки карбонатного вещества, представленного не только плейстоценовыми раковинами шельфовых моллюсков, но и среднемеловыми скелетными формами карбонатной платформы Кампече.

В среднем карбонатность эоплейстоценовых отложений выше, чем неоплейстоценовых. Интересно, что в неоплейстоценовых терригенных осадках в периоды межледниковий на фоне уменьшавшихся потоков терригенного вещества возрастала относительная роль карбонатных раковинок планктонных организмов, т.е. имело место, главным образом, пассивное обогащение карбонатами за счет сокращения разубоживания литогенным веществом. Увеличение продуктивности карбонатов в эвфотическом слое играло второстепенную роль.

Отношение суммарной скорости накопления карбонатов в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом равно 1.2. Таким образом, в Мексиканском заливе продукция карбонатных организмов в неоплейстоцене была несколько выше, чем в эоплейстоцене. Вероятно, это явление здесь следует связать с ростом поступления питательных веществ с речным стоком (см. раздел "Современные условия седиментации").

Наблюдаются определенные изменения в структуре карбонатного осадконакопления в течение плейстоцена: заметно возросла роль планктоногенной седиментации по сравнению с бентогенной и формированием карбонатных турбидитов (табл. 2). Необходимо признать, что данных по бентогенным карбонатам совершенно недостаточно, т.к. материалов по бурению на шельфе банки Кампече у авторов нет (рис. 1). Однако суммарная скорость накопления планктоногенных карбонатов действительно выросла (табл. 2): отношение скоростей их аккумуляции в неоплейстоцене к величине этого же параметра в эоплейстоцене равно 2.2. Причина этого явления указана выше.

Более заметная роль карбонатных турбидитов на северо-западном континентальном склоне банки Кампече в эоплейстоцене по сравнению с неоплейстоценом может быть объяснена большей активностью тектонических движений в это время, что совпадает и с формированием области отсутствия эоплейстоценовых отложений на северо-восточном континентальном склоне (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мексиканский залив является частью системы подводных пассивных континентальных окраин Атлантического океана. Он отлично изучен в геолого-геофизическом отношении, в частности, в ходе шести рейсов глубоководного бурения. С некоторой долей условности можно считать, что северная часть исследуемого бассейна находится в субтропическом, а южная — в тропическом климатическом поясе. Соответственно, шельфы и континентальные склоны северной части являются сейчас и являлись в плейстоцене ареной, в основном, терригенной седиментации, а южной части — карбонатной.

В глубоководной части залива — котловине Сигсби — доминирует огромный фэн Миссисипи, сложенный, главным образом, тонкими терригенными турбидитами. Скорости осадконакопления в нем огромны и, особенно в ледниковые эпохи неоплейстоцена, достигали значений более 1000 м/тыс. лет. В эпохи межледниковий скорости седиментации заметно снижались.

Из-за этого многие скважины не только не достигли эоплейстоценовых отложений, но и остановились в осадках не старше позднего неоплейстоцена. Поэтому принятые нами соотношения мощностей нео- и эоплейстоцена основаны только на незначительном числе скважин и во многом являются гипотетическими, что сказалось и на убедительности ряда выводов. Тем не менее, предполагается, что вывод о резком возрастании притока терригенного вещества в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом достаточно обоснован. Этот феномен, по нашему мнению, связан, прежде всего, с вовлечением в речную эрозию гидрологической системой Миссисипи-Миссури и другими реками огромных объемов верхненеоплейстоценовых перигляциальных рыхлых отложений. Меньшую роль при этом сыграли такие геологические процессы как ранняя дегляциация в конце МИС 2, неотектонические воздымания Аппалачей, колебания уровня Мирового океана на фоне его общего понижения в плейстоцене.

Увеличение скорости накопления карбонатных планктоногенных осадков в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом связано с увеличением поставки питательных вешеств с речным стоком. Таким образом, возрастание карбонатности отложений межледниковий в неоплейстоценовое время и в современных осадках связано, прежде всего, с уменьшением поставки разубоживающего терригенного материала, а во вторую очередь - с увеличением продуктивности карбонатконцентрирующих организмов планктона. Более карбонатный состав планктоногенных отложений эоплейстоцена обусловлен исключительно резким падением поставки терригенного осадочного вещества по сравнению с неоплейстоценом.

Статья написана при финансовой помощи гранта РФФИ № 17-05-00157 и Программы Президиума РАН І.49П. Работа выполнена по теме госзаказа № 0137-2016-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Емельянов Е.М., Ильин А.В., Лисицын А.П. и др. (1989–1990) Типы донных осадков. Международный геолого-геофизический атлас Атлантического океана (под ред. Удинцева Г.Б.). М.: МОК (ЮНЕСКО), Мингео СССР, АН СССР, ГУГК СССР. С. 137.

Левитан М.А., Антонова Т.А., Кольцова А.В. (2019) Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений подводной континентальной окраины Восточной Австралии. *Геохимия.* **64** (6), 634-643.

Levitan M.A., Antonova T.A., Koltsova A.V. (2019) Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments from the East Australian continental margin. *Geochem. Int.* **57**(6), 698-708.

Левитан М.А., Антонова Т.А., Кольцова А.В. (2020₂) Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений подводной окраины Кордильер. *Геохимия*. **65**(5), 473-484.

Levitan M.A., Antonova T.A., Koltsova A.V. (2020₂) Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments of the Cordilleran submarine margin. *Geochem. Int.* **58**(5), 539-548.
Левитан М.А., Балуховский А.Н., Антонова Т.А., Гельви Т.Н. (2013) Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Тихом океане. *Геохимия*. (5), 387-395.

Levitan M.A., Balukhovsky A.N., Antonova T.A., Gelvi T.N. (2013) Quantitative parameters of Pleistocene pelagic sedimentation in the Pacific Ocean. *Geochem. Int.* **51**(5), 345-352.

Левитан М.А., Гельви Т.Н., Сыромятников К.В., Чекан К.М. (2018) Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений Берингова моря. *Геохимия*. (4), 321-335.

Levitan M.A., Gelvi T.N., Syromyatnikov K.V., Chekan K.D. (2018) Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments of the Bering Sea. *Geochem. Int.* **56**(4), 304-317.

Левитан М.А., Гельви Т.Н., Домарацкая Л.Г. (2020₁) Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений подводной окраины Анд. *Геохимия*. **65**(4), 392-404.

Levitan M.A., Gelvi T.N., Domaratskaya L.G. (2020_1) Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments of the Andean submarine margin. *Geochem. Int.* **58**(4), 435-446.

Andrews J.T. (1991) Late Quaternary glacial isostatic recovery of North America, Greenland, and Iceland; A neotectonics perspective. In: Slemmons D.B., Engdahl E.R., Zoback M.D., Blackwell D.D. (eds.) (1991) Neotectonics of North America. Boulder, Colorado: Geol. Soc. Amer., Decade Map Volume 1. P. 473-486.

Bouma A.H., Coleman J.M., Meyer A.W. (1986) *Init. Repts. DSDP*, **96**: Washington (U.S. Govt. Printing Office).

Buffler R.T., Schlager W. (1984) *Init. Repts. DSDP*, 77: Washington (U.S. Govt. Printing Office).

Coleman J.M., Roberts H.H., Stone G.W. (1988) Mississippi River Delta: An Overview. J. Coastal Res. 14, 698-716. Davis R.A. (1991) *Sea-Level Change in the Gulf of Mexico*. Texas A&M University Press.

DeHaan Ch.J., Sturges W. (2005) Deep cyclonic circulation in the Gulf of Mexico. *Journ. Phys. Oceanogr.* **35**, 1801-1812. Ehlers I., Gibbard P.I. (eds.) (2012) *Quaternary glaciations* – *extent and chronology. Part II* – *North America.* Amsterdam:

Elsevier. Ewing M., Worzel J.L., Burk C.A. (1969) *Init. Repts. DSDP*, 1: Washington (U.S. Govt, Printing Office).

Flemings P.B., Behrmann J.H., John C.M. and Expedition 308 scientists (2005) *Init. Repts. IODP*, **308**: College Station TX (Ocean Drilling Program).

Lorenz S.E., Fahnenstiel G.L., Redalje D.G., Lang G.A., Chen X., Dagg M.J. (1997) Variations in primary production of northern Gulf of Mexico continental shelf waters linked to nutrient inputs from the Mississippi River. *Marine ecology progress series.* **155**, 45-54.

Mazzullo J. (1986) Sources of sand for the Mississippi Fan // In: Bouma A.H., Coleman J. M., Meyer A. W. *Init. Repts. DSDP*, **96**: Washington (U.S. Govt. Printing Office). P. 533-539.

Poag C.W., Sevon W.D. (1989) A record of Appalachian denudation in postrift Mesozoic and Cenozoic sedimentary deposits of the U.S. Middle Atlantic continental margin. *Geomorphology*. 2(1-3), 119-157.

Rabinovitz Ph.D., Merrell W.J., Garrisson L.E., Kidd R.B. et al. (2005) *Init. Repts. ODP*, **100**: College Station TX (Ocean Drilling Program).

weatherarchive.ru

Worzel J.L., Bryant W. (1973) *Init. Repts. DSDP*, **10**: Washington (U.S. Govt. Printing Office).

www.gebco.org

www.weatherarchive.ru

Zemmels I., Cook H.E. (1973) X-ray mineralogy studies of Leg 10 cores in the Gulf of Mexico. In: Worzel J.L., Bryant W. *Init. Repts. DSDP*, **10**: Washington (U.S. Govt. Printing Office). P. 337-373.

ДИНАМИКА БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСАДКОВ МОРСКОЙ ЧАСТИ МАРГИНАЛЬНОГО ФИЛЬТРА ПОД ВЛИЯНИЕМ СТОКА РЕКИ РАЗДОЛЬНАЯ (АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2021 г. Д. М. Поляков*

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийска, 43, Владивосток, 690041 Россия *e-mail: dmpol@poi.dvo.ru Поступила в редакцию 08.05.2020 г. После доработки 12.09.2020 г. Принята к публикации 25.09.2020 г.

Исследовано содержание элементов (Si, Fe, Mn, K, P, V, Cr, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, As, Sn, Mo, Li, Rb, Cs, Sc, Ga, Y, Hf, Ta, Nb, Th, U), органического углерода (C_{opr}) и глинистых минералов (гидрослюды–ГС, хлоритов–ХЛ, смектитов–СМ) в субколлоидной фракции донных осадков (ДО) морской части маргинального фильтра р. Раздольная, отобранных при среднем многолетнем речном (2014 г.) и повышенном речном стоках (тайфун, 2015 г.). Выявлено, что взвесь, питающая Амурский залив, поступает из реки с повышенным количеством гидрослюды (после тайфуна) и смектитов из з. Угловой (при среднегодовом речном стоке). В результате тайфуна в залив выносится в 2 раза больше гидрослюды по сравнению со средним многолетним речным стоком. Показано увеличение содержания элементов благодаря сорбции на глинистых минералах (гидрослюды, смектиты), вновь образованных оксигидроксидах Fe, Mn (тяжелые металлы–TM, U, Th) и связанное с прижизненным накоплением морским фито-, зоопланктоном (Mo, As, P) в донных осадках центральной части залива.

Ключевые слова: глинистые минералы, сорбция на оксигидроксидах Fe, Mn, бионакопление элементов

DOI: 10.31857/S0016752521120049

введение

В северо-западную часть Амурского залива впадает вторая по величине река Южного Приморья — Раздольная, которая оказывает существенное влияние на накопление различных элементов донными отложениями (ДО). В отдельные годы речной сток может достигать 782 м³/с (август сентябрь) по сравнению со средним многолетним 72 м³/с. Суммарный твердый сток реки составляет 462 тыс. т, из которого на взвешенную и влекомую фазы приходится 451 тыс. т при величине ионного стока 157 тыс. т (Дударев и др., 2005).

Эта акватория залива соответствует морской части маргинального фильтра (Поляков, Аксентов, 2013), северная часть которой находится под непосредственным влиянием р. Раздольная, где продолжаются процессы слияния пресных речных и соленных морских вод, взаимное разбавление, физико-химическое взаимодействие (флокуляция, сорбция, образование оксигидроксидов Fe и Mn) и развитие биологических процессов (морского фито- и зоопланктона).

Биогеохимический состав ДО морской части маргинального фильтра формируется в результате выветривания пород, смыва почвы, химических и биохимических процессов и наилучшим образом может быть исследован на примере субколлоидной фракции, как наиболее реакционноспособной.

Впервые изучено влияния повышенного речного стока на геохимический состав ДО Амурского залива.

Цель работы состояла в изучении динамики биогеохимического состава субколлоидной фракции ДО морской части маргинального фильтра под влиянием стока р. Раздольная (Амурский залив).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

ДО отобрали из верхнего слоя (1–2 см) с помощью дночерпателя в северной и центральной части (август 2014 и июль 2015 гг.) Амурского залива (рис. 1). Отбор провели через 10 дней после прохождения тайфуна "Чан–Хом" (2015 г.), в результате которого, за короткий промежуток времени, выпало до 67 мм осадков. После отбора ДО упаковали в полиэтиленовую тару и поместили на хранение в холодильник до момента обработки.



Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб ДО в Амурском заливе (2014, 2015 гг.).

Методом водно — механического анализа (Петелин, 1967) с использованием дистиллированной воды выделили субколлоидную (<0.001 мм) фракцию ДО.

Минеральный состав и содержание органического углерода исследовали по методике (Поляков и др., 2014).

Субколлоидную фракцию ДО подвергли химической обработке (Поляков, Зарубина, 2017) для последующего определения содержания исследуемых элементов методом плазменной спектрометрии.

Содержание макро – (Si, Fe, Mn, K, P) и микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, As, Ag, Sn, Mo, Li, Rb, Cs, Sc, Ga, Y, Hf, Ta, Nb, Th, U) определили методом индуктивной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS, Agilent 7500с, США). Правильность определения содержания исследованных элементов подтверждена анали-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

зом стандартного образца MAG-1 (глинистый ил из зал. Мэн) Геологической службы США. Точность анализа составила для ТМ и микроэлементов 10%, для макроэлементов 4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для удобства сравнения полученных результатов создали некую последовательность станций A15-8, A15-9, A15-10, A15-11, A15-12, A15-13, A15-14, A15-5, A15-6, A15-7 (отобраны в 2015 г.) и A14-11, A14-7, A14-8, A14-6, A14-12, A14-13, A14-5, A14-3, A14-4, A14-14 (отобраных в 2014 г.), которая связана с предполагаемым распределением вод реки в Амурском заливе (рис. 1).

Минеральный состав осадков

Субколлоидная фракция морских ДО сформирована гидрослюдами (ГС), смектитами (СМ),



Рис. 2. Распределение отношений C_i/C_{cp} для ГС (1), ХЛ (2) и СМ (3) в ДО Амурского залива.

хлоритами (ХЛ), кварцем и плагиоклазом. Количество ГС в ДО (2014 г.) изменяется от 22 до 35, СМ от 36 до 56 и ХЛ от 22 до 35 при среднем количестве 28, 42 и 30% соответственно. Количество глинистых минералов в ДО залива (2015 г.) представлено в диапазоне: ГС 49-71, СМ 7-22, XЛ 19-38 при среднем количестве 58, 12, 30% соответственно. Повышенный речной сток (2015 г.) способствовал увеличению количества ГС в составе речной взвеси, о чем свидетельствует минеральный состав ДО, в котором количество этого глинистого минерала составило в среднем 58%, что в 2.1 раза больше по сравнению со средним количеством (28%) в ДО 2014 года (рис. 2). Количество ХЛ в ДО Амурского залива примерно постоянно и не зависит от величины речного стока. Среднее количество СМ (42) в ДО (2014 г.) в 3.5 раза больше по сравнению со средним количеством (12%) в ДО (2015 г.). Количество CM (43–56, 43–50), выше среднего (42%) определено в ДО станций А14-6-А14-8, А14-12-А14-14, А14-3, что косвенно подтверждается присутствием повышенного количества Si (Самофалова, 2009). При среднегодовом уровне речного стока в заливе формируется циркуляция вод, способствующая поступлению взвеси с повышенным количеством СМ из з. Угловой (Можеровский и др., 1983) в Амурский залив.

Биогеохимический состав осадков

Для удобства построения графиков, содержание элементов представили в виде отношения C_i/C_{cp} , где C_i содержание элемента в осадках і станции и C_{cp} среднее содержание элемента в отложениях залива (2014—2015 гг.).

Исследованные ДО условно разделили на группы: А1-центральная часть Амурского залива вблизи з. Угловой, А2-непосредственно подверженные влиянию р. Раздольная (2014 г.), В1-цен-

тральная часть залива, В2–подверженные влиянию повышенного речного стока (2015 г.) (рис. 1, табл. 1).

Среднее содержание Fe в осадках станций А2, В1. В2 больше по сравнению со средним содержанием (6.0%) в исследованных ДО при аналогичном распределении среднего содержания Мп (табл. 1), что связано с проникновением речной воды в северную (А2, В2-2014, 2015 гг.) и центральную (В1-2015 г.) части Амурского залива при повышенном речном стоке (тайфун) и формированием оксигидроксидов Fe и Mn (Поляков, 2017; Поляков, Зарубина, 2017). При среднегодовом уровне речного стока пресная вода не проникает в центральную часть залива, в результате чего среднее содержание Fe и Mn (5.6%, 0.022%) в ДО станций А1 (2014 г.) меньше среднего содержания в ДО (2014–2015 гг.). Формирование оксигидроксидов Fe и Mn привело к сорбции ионов некоторых элементов из раствора, что отразилось на увеличении содержания ТМ, U, Th в ДО станций А2 по сравнению со станциями А1и соответствующими группами ДО 2015 г. (табл. 1). Содержание Fe (6.4-6.9%) и Mn (0.022-0.028%) больше среднего содержания (Fe - 6.0%, Mn - 0.021%) определено в отложениях станций А15-8, А15-13, А15-7, А14-6, А14-7, А14-13. Наиболее значимые содержания элементов определены в осадках ст. А15-7, которым соответствует величина отношения C_i/C_{cp}: Fe, Ni-1.2, Mn-1.1, Co-1.4, Cd, Pb-1.3, U-1.7 (рис. 3). Наибольшее различие в накоплении среднего содержания элементов в ДО станций А2 и А1 (2014 г.) свойственно U, Th и Y, а в отложениях станций B2 и B1 (2015 г.) – Th и Y (табл. 1).

В гипергенных условиях Мо сравнительно легко переходит в раствор и преобладающей формой переноса в речных водах является растворенная (Лубченко, Белова, 1973). Среднее содержание Мо в субколлоидной фракции взвесей рек 1.4 мкг/г. В со-

	Среднее содержание химических элементов, С _{орг} и количества глинистых минералов в субколлоидной фракции групп (A1, A2, B1, B2) ДО Амурского залива, отобранных в различные годы								
Элементы		2014 год		2015 год					
	A1***	A2***	ΔA2-A1, % *	B1***	B2***	Δ B2–B1, % **			
Fe, %	5.6	6.3	11	6.2	6.5	5			
Mn, %	0.0221	0.0231	4	0.0213	0.0239	11			
Si, %	23.7	23.0	-3	23.3	22.6	-2			
P, %	0.029	0.029	0	0.12	0.092	-23			
K, %	1.88	1.88	0	1.72	1.78	3			
С _{орг} . %	3.5	2.6	-26	3.8	2.8	-26			
ГС, %	28 (23-35)	29 (34–56)	_	58 (54-62)	60 (49-71)	_			
ХЛ, %	31 (24–37)	29 (22-33)	-	31 (27-34)	28 (19-38)	_			
CM, %	41 (36–50)	42 (34-56)	_	11 (7-14)	12 (8-22)	_			
V, мкг/г	93.1	99	6	113.6	118.6	4			
Cr	88.1	92.8	5	104.4	115.1	9			
Co	9.0	10.2	12	9.6	11.5	17			
Ni	36.9	40.6	9	37.2	41.0	9			
Cu	23.7	20.6	-13	30.2	35.1	14			
Zn	108.3	114.3	5	109.9	121.6	10			
As	13.6	15.4	12	15.6	13.8	-12			
Cd	0.13	0.11	-15	0.16	0.18	11			
Sn	5.9	4.7	-20	5.2	5.6	7			
Pb	14.6	17.8	18	22.3	25.1	11			
Мо	4.7	2.6	-45	7.7	6.2	-20			
Li	58.6	62.4	6	59.4	71.3	17			
Cs	13.7	14.2	4	13.6	14.9	9			
Rb	154.4	159.8	3	134.7	150.7	11			
Sc	14.9	16.3	9	15.5	18.2	15			
Ga	25.5	27.2	6	23.9	27.1	12			
Y	12.6	16.9	25	16.0	24.0	33			
Hf	3.5	3.7	5	2.5	2.8	11			
Та	0.92	0.99	7	0.73	0.84	13			
Nb	11.7	12.2	4	13.5	15.2	11			
U	2.1	2.5	18	3.7	4.7	21			
Th	14.6	17.9	18	18.3	22.6	19			

Таблица 1. Среднее содержание химических элементов, С_{орг} и количества глинистых минералов в субколлоидной фракции ДО Амурского залива

* Различие между содержанием элементов в A2 и A1 (Δ A2– A1). %; ** различие между содержанием элементов в B2 и B1 (Δ B2– B1). %; *** группы станций: A1: A14-3, A14-4, A14-5, A14-12, A14-13, A14-14. A2: A14-6, A14-7, A14-8, A14-11; B1: A15-10, A15-11, A15-12, A15-13, A15-14; B2: A15-5, A15-6, A15-7, A15-8, A15-9.

ГЕОХИМИЯ том 66 Nº 12 2021



Рис. 3. Распределение отношений С₁/С_{ср} для элементов Fe (1), Mn (2), Ni (3), Co (4), U (5) в ДО залива.

ставе взвеси мигрирует от 33.1 до 75.0%, а в растворе от 25 до 66.9% от его общего содержания (Мизенс и др., 2006).

При среднем многолетнем речном стоке Мо поступает в незначительном количестве, что отражается в малом содержании в ДО группы станций А2 (2.6 мкг/г). Его содержание увеличивается на 55% в отложениях центральной части залива (станции А1-4.7 мкг/г). Содержание Мо больше в отложениях 2015 г. (В1, В2), что свидетельствует о его нахождении в составе ГС речной взвеси (табл. 1). При повышенном речном стоке среднее содержание Мо больше на 39 и 58% в ДО станций В1и В2 по сравнению со средним содержанием в ДО станций А1 и А2. Высокое содержание этого элемента и Сорг (5.5-9.7 мкг/г и 3.5-4.9% при среднем содержании 6.6 мкг/г и 3.6% соответственно) в ДО центральной части залива (станции В1) свидетельствуют о прижизненном накоплении его морским фитопланктоном (Аллауэй, 1967; Демина, 2015) из раствора и процессах биофильтрации - неселективного отделения взвешенных частиц из воды организмами зоопланктона (Лисицын, 1994), о чем косвенно свидетельствует коэффициент корреляции 0.682 Мо и Сорг. Дополнительным подтверждением является увеличением содержания гуминовой кислоты и величины С_п (биохимически слабо переработанная органика) в ДО центральной части залива (Поляков и др., 2012).

Среднее содержание C_{opr} (3.5 и 3.8%) больше в ДО (2014 и 2015 гг.) центральной части залива по сравнению со средним содержанием в ДО примыкающих к выходу реки (2.6, 2.8%). Накопление C_{opr} связано с содержанием фракции P13, количество которой больше в ДО центральной части залива по сравнению с ДО, прилегающими к выходу реки (Polyakov, 2009).

В форме взвеси переносится 92.8% Р₂О₅, содержание фосфора в которой составляет 0.06-0.07% (Батурин, Савенко, 1997) и только 7.4% мигрирует в растворе (Гордеев, 1983). Значительная часть Р в речной взвеси, поступающей в залив, связана с силикатами (Холодов, 2003а), что отразилось на содержании в ДО 2015 г. (0.12%) по сравнению с отложениями 2014 г. (0.03%). Содержание Р (0.1-0.16%) и Аз (13.4-21.8 мкг/г) в ДО центральной части залива (станции А15-10-А15-14) больше на 0.041-0.091% (Р) и 2.2-7.2 мкг/г (Аs) по сравнению со средним содержанием в исследованных ДО (P- 0.07%, As-14.6 мкг/г). Увеличение содержания этих элементов в ДО богатых Сорг связано с накоплением в процессе жизнедеятельности морским фито- и зоопланктоном (Холодов, 2003b), что косвенно подтверждается коэффициентом корреляции As, P и C_{орг} 0.632 и 0.814. Диапазон величины С_і/С_{ср} для рассматриваемых ДО центральной части залива 1.2–1.5 (As) и 1.6-2.3 (Р) при средней величине отношения в ДО 2014 –1.0 и 0.4 соответственно (рис. 4).

Микроэлементы Sc, Ga, Li, Cs, Rb, Nb, Hf, Ta, U, Th входят в состав глинистых минералов (Геохимия ..., 1964). Высокое среднее содержание (табл. 1) определено в осадках, непосредственно подверженных влиянию реки (станции А2, В2), что объясняется их вхождением, в основном, в состав ГС (29, 60) и СМ (42, 12%). Косвенно это подтверждается малым содержание К в ГС и ХЛ (Хажеева, Тулохонов, 2007). Содержание К больше (табл. 1) среднего содержания (1.80%) выявлено в ДО примыкающих к з. Угловой (станции А14-8, А14-12, А14-13, А14-14), которым свойственно повышенное количество СМ (56, 41, 40, 41, 50%) соответственно. Показательными являются ДО ст. А14-12, в которых выявлено наиболее высокое содержание Cs (15.7), Rb (174.3), Sc

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021



Рис. 4. Распределение отношений С₁/С_{ср} для элементов Сu (1), As (2), P (3), Cd (4), Pb (5), С_{орг} (6) в ДО залива.



Рис. 5. Распределение отношений C_i/C_{cp} для элементов Ta (1), Ga (2), Cs (3), Rb (4), Hf (5) в ДО залива.

(16.7), Ga (28.7), Th (19.0), Hf (4.1), Ta (1.1 мкг/г) и CM (41%) по сравнению с их средним содержанием (13.9, 156.6, 15.5, 26.2, 16.0, 3.6, 0.9 мкг/г соответственно) в ДО 2014 г. Это свидетельствует о вхождении микроэлементов в состав ГС и CM. Величина отношения C_i/C_{cp} для ДО этой станции равна 1.1 (Cs, Ga), 1.2 (Rb), 1.3 (Ta, Hf), а для ДО 2015 года меньше единицы (рис. 5). Содержание микроэлементов, входящих в состав глинистых минералов (ГС, CM), определяется минеральным составом взвеси, поступающей в осадки залива из реки (ГС–2015 г.) и з. Угловой (СМ–2014 г.).

Методом R кластерного анализа (рис. 6) выявили границы ассоциации элементов первого порядка (A, B). Первая характеризуется повышенным содержанием элементов способных сорбироваться на оксигидроксидах Fe, Mn и входящих в состав гидрослюд. Вторая определяется повышенным содержанием элементов способных накапливаться благодаря прижизненному накоплению фито- и зоопланктоном (Сорг, Cu, Mo).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение речного стока способствует выносу в залив ГС в составе взвеси, которой в 2 раза больше в ДО 2015 г. по сравнению с 2014 г. При ослаблении речного потока (средний многолетний сток) взвесь из з. Угловой поступает в Амурский залив, увеличивая количество СМ в 3.5 раза в ДО залива (2014 г.). Содержание микроэлементов (Rb, Ga, Hf, Ta, Li, Cs, Rb, Sc) в субколлоидной фракции ДО залива определяется минеральным составом взвеси, поступающей из реки (ГС– 2015 г.) и з. Угловой (СМ–2014 г.).

Увеличение речного стока обеспечивает проникновение речной воды к северо-восточному побережью и центральной части Амурского залива (2015 г.), расширяя акваторию смешения вод и образования оксигидроксидов Fe, Mn, на поверхности которых происходит сорбция элементов, которая проявляется в увеличении содержания TM, U, Th в ДО морской части маргинального фильтра.



Рис. 6. Результаты статистической обработки данных. Диаграмма связей между элементами и глинистыми минералами (GS-гидрослюда, SM-смектиты, CHL-хлорит). По горизонтальной оси — значения коэффициентов корреляции.

Высокое содержание C_{opr} соответствует ДО центральной части залива, независимо от уровня речного стока, где выявлено повышенное содержание Мо, As, P, благодаря прижизненному накоплению морским фито- и зоопланктоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аллауэй В.Х. (1967) Микроэлементы в биологических системах. Физические методы анализов следов элементов. М.: Мир, 268 с.

Батурин Г.Н., Савенко В.С. (1997) Фосфор в океанском седиментогенезе. *Океанология*. **37**(1), 115-122.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. (1964) Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука, 686 с.

Гордеев В.В. (1983) *Речной сток в океан и черты его геохимии*. М.: Наука, 158 с.

Демина Л.Л. (2015) Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане. *Геохимия*. (3), 234-251.

Demina L.L. (2015) Quantification of the role of organisms in the geochemical migration of trace metals in the ocean. *Geochem. Int.* **53**(3), 224-240.

Дударев О.В., Боцул А.И., Савельева Н.И., Чаркин А.Н., Дубина В.А., Аникиев В.В. (2005) Масштабы изменчивости литолого-биогеохимических процессов в эстуарии реки Раздольная (Японское море): потоки терригенного материала и формирование донных осадков. Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток; Дальнаука, 7-40.

Лисицын А.П. (1994) Маргинальный фильтр океанов. *Океанология*. **34**(5), 735-747.

Лубченко И.Ю., Белова И.В. (1973) Миграция элементов в речных водах. *Литология и полезные ископаемые*. (2), 23-29.

Мизенс Г.А., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Попова О.Ю. (2006) Редкие и редкоземельные элементы в девонских обломочных комплексах магнитогорской мегазоны южного Урала. *Геохимия*. (5), 501-521.

Mizens G.A., Ronkin Yu.L., Lepikhina O.P., Popova O.Yu. (2006) Trace elements and REE in the cevonian clastic complexes of the magnitogorsk megazone, Southern Urals. *Geochem. Int.* **44**(5),456-474.

Можеровский А.В., Плисс С.Г., Сорочинская А.В., Толок К.П., Грамм-Осипов Л.М., Гусев В.В. (1983) Особенности формирования донных отложений залива Угловое. *Тихоокеанская геология*. (2), 93-96.

Петелин В.П. (1967) Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 128 с. Поляков Д.М., Ходоренко Н.Д., Марьяш А.А. (2012) Некоторые аспекты накопления органического вещества субколлоидной фракцией донных осадков на барьере "река-море" (р. Раздольная — Амурский залив). Вестник ДВО РАН. (6), 89-93.

Поляков Д.М., Аксентов К.И. (2013) Динамика накопления Fe, Мп и других тяжелых металлов субколлоидной фракцией донных осадков — результат биохимических процессов, протекающих в маргинальном фильтре р. Раздольная (Амурский залив, Японское море). Метеорология и гидрология. (11), 79-86.

Поляков Д.М., Можеровский А.В., Марьяш А.А. (2014) Геохимические аспекты накопления макроэлементов субколлоидной фракцией донных осадков на разрезе р. Раздольная-Амурский залив (Японское море). *Метеорология и гидрология*. (10), 79-88.

Поляков Д.М. (2017) Динамика содержания микроэлементов в донных отложениях маргинального фильтра (река Раздольная – Амурский залив) – результат биогеохимических процессов. *Водные ресурсы.* **44**(4), 485-492.

Поляков Д.М., Зарубина Н.В. (2017) Геохимические особенности накопления РЗЭ и У субколлоидной фракцией осадков северной части Амурского залива (Японское море). *Геохимия*. (5), 463-469.

Polyakov D.M., Zarubina N.V. (2017) Geochemical features of REE and Y accumulation in the subcolloid fraction of sediments from the northern part of Amur Bay (Sea of Japan). *Geochem. Int.* **55**(5), 489-495.

Самофалова И.А. (2009) Химический состав почв и почвообразующих пород. Пермь, ФГОУ ВПО "Пермская ГСХА", 132 с.

Хажеева З.И., Тулохонов А.К. (2007) Распределение металлов в донных отложениях проток дельты о. Селенга. *Геохимия*. (2), 216-223.

Khazheeva Z.I., Tulokhonov A.K. (2007) Distribution of metals in bottom deposits in the branches of Selenga river delta. *Geochem. Int.* **45**(2), 185-192.

Холодов В.Н. (2003а) Геохимия фосфора и происхождение фосфоритов. Сообщение 1. Роль терригенного материала в гипергенной геохимии фосфора. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 370–390.

Холодов В.Н. (2003b) Геохимия фосфора и происхождение фосфоритов. Сообщение 2. Источники фосфора на континенте и генезис морских фосфоритов. *Литология и полезные ископаемые*. (6), 563-583.

Polyakov D.M. (2009) Geochemical aspects of the accumulation of chemical elements in various fractions of bottom sediments of the Razdolnaya River Amursky Bay marginal filter. Ecological sdudies and the state of the ecosystem of Amursky Bay and the estuarine zone of the Razdolnaya River (Sea of Japan). Vladivostok; *Dalnauka*. 2, 55-76.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭТТРИНГИТА

© 2021 г. Л. П. Огородова^{*a*, *, **, Ю. Д. Гриценко^{*a*, *b*}, Д. А. Косова^{*c*}, М. Ф. Вигасина^{*a*}, Л. В. Мельчакова ^{*a*}, Д. А. Ксенофонов^{*a*}, С.К. Дедушенко^{*c*}}

^а Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

^b Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

^с Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: logor@geol.msu.ru **e-mail: logor48@mail.ru Поступила в редакцию 24.07.2020 г. После доработки 12.11.2020 г. Принята к публикации 26.11.2020 г.

Проведено изучение природного гидросульфоалюмината кальция $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O - эт$ трингита (Н'Чванинг, Калахари, ЮАР) методами порошковой рентгенографии, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа и калориметрии. Изучен процесс термического преобразованияэттрингита с привлечением результатов ИК- и КР-спектроскопии. На дифференциальном сканирующем калориметре "NETZSCH DSC 204 F1" (Германия) измерены энтальпии поэтапной дегидратации минерала. На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве "CETARAM"(Франция) методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования эттрин $гита из элементов <math>\Delta_f H^0$ (298.15 K) = -17525 ± 40 кДж/моль. Оценена энтальпия образования железодоминантного аналога эттрингита $Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O: -16649 \pm 59$ кДж/моль.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, сканирующая калориметрия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия дегидратации, энтальпия образования, эттрингит **DOI:** 10.31857/S0016752521100058

ВВЕДЕНИЕ

Эттрингит – гидросульфоалюминат кальция $Ca_{6}Al_{2}(SO_{4})_{3}(OH)_{12} \cdot 26H_{2}O$, встречается в природе как вторичный минерал в богатых кальцием изверженных породах или в осадочных породах, подвергшихся метаморфическим изменениям. В сфере хозяйственной жизнедеятельности человека внимание к этому минералу определяется рядом его физико-химических свойств и в первую очередь тем, что эттрингит является важной составной частью цементного камня, образующегося при отвердевании цементной смеси, и определяет формирование его ранней прочности и долговечности (Коротких, Чернышев, 2008; Кафтаева, Рахимбаев, 2013; Кузнецова и др., 2015). Однако, если эттрингит образуется в уже сформировавшейся, упрочнившейся структуре, например, при сульфатной коррозии цементного камня, то его образование может быть причиной разрушения (растрескивания) бетона, по этой причине это соединение называют также – цементной бациллой. К полезным свойствам эттрингита следует отнести

способность к иммобилизации тяжелых металлов при очистке сточных вод (Albino et al., 1996; Gougar et al., 1996; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Chrysochoou, Dermatas, 2006), а также перспективную возможность его использования в качестве накопителя тепловой энергии в энергетических установках будущего (Struble, Brown, 1986; Ndiaye et al., 2017; Chen et al., 2019). Вполне вероятно, что перечисленными свойствами далеко не исчерпываются все особенности этого минерала, что и стимулирует дальнейшее и более подробное изучение его физико-химических, в том числе термодинамических, свойств.

Структура эттрингита состоит из бесконечных колонок полиэдров ${Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O}^{6+}$, образованных октаэдрами ${Al(OH)_6}^{3-}$ и тримерами Ca-центрированных рёберносвязанных полиэдров ${Ca(OH)_4(H_2O)_4}^{2-}$, и расположенных между ними каналов, заполненных анионами $[SO_4]^{2-}$ и молекулами воды (Skoblinskaya et al., 1975). Минерал кристаллизуется в тригональной сингонии,

пространственная группа P31c. В структуре эттрингита возможны ионные замещения в позициях Al^{3+} и SO_4^{2-} . В первом случае это трех- и четырехвалентные катионы, например, Ni^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} ; во втором – AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MnO_4^{-} , WO_4^{2-} и т.д., по некоторым данным (Albino et el., 1996; Gougar et el., 1996) возможны замещения и гидроксильных групп на F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻.

К настоящему времени имеется немало работ, посвяшенных изучению эттрингита природного происхождения и его синтетического аналога, однако большая доля работ приходится на исследования синтетического вещества. Изучение структуры и определение параметров элементарной ячейки проведено в (Moore, Taylor, 1970; Skoblinskaya, Krasilnikov, 1975; Skoblinskaya et al., 1975; Warren, Reardon, 1994; Barnett et al., 2000; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Hartman, Berliner, 2006; Hartman et al., 2006; Olgun et al., 2007; Yang, Guo, 2011; Scholtzova et al., 2015). Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии исследованы образцы эттрингита природного и искусственного происхождения (Myneni et al., 1998; Perkins, Palmer, 1999; Barnet et al., 2002; Deb et al., 2003; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Renaudin et al., 2007; Frost et al., 2013; Scholtzova et al., 2015). В значительном количестве работ присутствует информация о поведении природного и синтетического эттрингита при нагревании (Skoblinskaya et al., 1975; Grounds et al., 1985; Hall et al., 1996; Perkins, Palmer, 1999; Antao et al., 2002; Zhou, Glasser, 2001; Zhou et al., 2004; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Möschner et al., 2009; Drebushchak et al., 2013; Frost et al., 2013; Fridrichová et al., 2016; Jiménez, Prieto, 2015). Сведения о термодинамических свойствах эттрингита ограничены результатами единственной экспериментальной работы, касающейся растворимости этого вещества (Perkins, Palmer, 1999) и оценочными величинами энтальпии и энергии Гиббса образования (Vieillard, Rassineux, 1999; Möschner et al., 2008; Lothenbach et al., 2008; Möschner et al., 2009).

Целью настоящей работы явилось физико-химическое и калориметрическое изучение природного образца эттрингита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на образце эттрингита с марганцеворудного поля Калахари (Куруман, рудник Н'Чванинг, ЮАР). Это марганцевое месторождение является одним из самых известных месторождений полезных ископаемых в Южной Африке. Большую часть минералов составляют кальций-марганцевые силикаты, в незначительном количестве присутствуют сульфаты, карбонаты и бораты. Общими компонентами

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

всех минералов являются калий, натрий, магний и железо. Особенностью, которая делает Калахарское марганцевое месторождение уникальным, является наличие большого количества редких минеральных видов. Так в шахте Н'Чванинг II были обнаружены штурманит, хаусманнит, гаудефроит, гидроксиапофиллит и таумасит. Минералы группы эттрингита на этом месторождении локализуются в гидротермально-измененных марганцевых рудах, состоящих из браунита, биксбиита, хаусманнита, марокита и гематита вместе с небольшим количеством кальцита.

Для исследований был выбран крупный призматический зональный кристалл эттрингита размером 2 × 0.5 мм. Внешняя зона кристалла светложелтого цвета и размером около 0.7 мм образована железосодержащим эттрингитом, центральная часть образца сложена прозрачным бесцветным эттрингитом. Последующие физико-химические и термохимические исследования были выполнены на образце, выпиленном из внутренней зоны кристалла.

Рентгенографическое изучение проведено на порошковом дифрактометре "STOE-STADI MP" (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое СоК α_1 -излучение ($\lambda = 0.178897$ Å). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрыобластей сканирования с помощью вания позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2 Θ с шириной канала 0.02°. Рентгендифракционный спектр вещества (рис. 1) показал его принадлежность к эттрингиту в соответствии с базами данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-0646) и RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R070208).

ИК-спектроскопическое изучение проведено на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см $^{-1}$ с точностью определения частот $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. Полученный спектр ИК-поглощения (рис. 2а) согласуется с результатами работ (Frost et al., 2013; Chukanov, 2014; Scholtzevá et al., 2015). В высокочастотной области ИК-спектра эттрингита зарегистрированы две полосы поглощения — широкая с максимумом при ~3420 см⁻¹ и узкая с максимумом при 3636 см⁻¹, которые согласно (Frost et al., 2013; Scholtzevá et al., 2015) относятся к антисимметричным валентным колебаниям ОН-групп молекул воды и к антисимметричным валентным колебаниям гидроксильных групп, координирующих катион алюминия в комплексе [Al(OH)₆]³⁻ соответственно. Интенсивная узкая полоса при 1675 см⁻¹ со слабо выра-



Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного эттрингита, межплоскостные расстояния указаны в Å.

женным плечом при ~1637 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям молекул H₂O. Интенсивное поглощение с максимумом при 1113 см⁻¹ связано с антисимметричными валентными колебаниями SO₄-тетраэдров. Слабо интенсивная узкая полоса при 990 см⁻¹ относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[SO_4]^{2-}$. Полосы поглощения с максимумами при 851, 618 и 421 см⁻¹ связываются с деформационными колебаниями в структурной группе $[Al(OH)_6]^{3-}$. Полоса поглощения при 541 см⁻¹ приписывается валентным колебаниям S–O.

КР-спектроскопическое изучение выполнено на рамановском микроскопе "EnSpector R532" (Pocсия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча – около 10 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см⁻¹, диаметр фокального пятна – 10 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см⁻¹ на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 3 секунд при усреднении по 40 экспозициям. Спектр комбинационного рассеяния изученного эттрингита (рис. 3а) согласуется со спектрами, полученными для природных и синтетических образцов (Deb et al., 2003; Renaudin et al., 2007; Frost et al., 2013). В диапазоне

3400-3700 см⁻¹ зарегистрированы две линии рассеяния: широкая интенсивная с максимумом 3461 см⁻¹ и узкая при 3636 см⁻¹. В упомянутых выше работах эти линии относят к валентным колебаниям ОН-групп, ассоциированных в молекулы воды (первая линия) и гидроксильных групп комплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$ (вторая линия). Слабо интенсивная линия при 1121 см⁻¹ приписывается антисимметричным валентным колебаниям, а самая интенсивная узкая линия при 987 см⁻¹ приписывается симметричным валентным колебаниям тетраэдров [SO₄]²⁻. Линии рассеяния с частотами 618 и 456 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям SO₄-тетраэдров. Расположенная между ними линия с частотой 551 см⁻¹ приписывается колебаниям комплекса [Al(OH)₆]³⁻. Линии с частотами 348 см⁻¹ (очень слабая) и 205 см⁻¹ (средней интенсивности) относят к решеточным колебаниям.

Термическое поведение минерала изучено на термовесах "NETZSCH TG 209 F1" (Германия) и дифференциальном сканирующем калориметре "NETZSCH DSC 204 F1" (Германия) в потоке азота (40 мл мин⁻¹) со скоростью нагревания 10 К/мин. Термогравиметрическое исследование выполнено на образце массой 9.34 ($\pm 2 \times 10^{-2}$) мг. Термовесы откалиброваны по температуре плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты). Погрешность определения

температуры составила \pm 0.1 К. Калориметр DSC откалиброван по температуре и энтальпии фазовых переходов стандартных веществ (C₆H₁₂, Hg, Ga, KNO₃, In, Sn, Bi, чистота 99.999%) (Kosova et al., 2016). Образцы с массой 8–10 ($\pm 2 \times 10^{-2}$) мг были запрессованы в стандартные алюминиевые тигли с пробитой крышкой.

На ТГ и ДСК кривых (рис. 4, 5) зафиксирован процесс потери массы, связанный с дегидратацией и дегидроксилизацией минерала, который начинается при 323 К и происходит в три этапа: при 323–473 К ($t_{max} \sim 388$ К) потеря массы составляет 34.77% (рис. 4, 5, точка А), что соответствует выделению около 24 молекул воды; в интервале 473– 603 К потеря массы составляет 9.43% (рис. 2, 3, точка Б), что соответствует выделению ~7 молекул H₂O; при дальнейшем нагревании удаляется 1.62% массы — выделение ещё примерно одной молекул воды.

Измерены зарегистрированные на кривой ДСК (рис. 5) три эндотермических эффекта, соответствующие трем этапам удаления структурной и конституционной воды в изученном минерале: $Q_1 = 959.6 \, \text{Дж/r} (1204.4 \, \text{к} \text{Дж/моль})$ в интервале $323-473 \text{ K}, Q_2 = 102.4 \, \text{Дж/r} (128.5 \, \text{к} \text{Дж/моль})$ в интервале 473-603 K и $Q_3 = 18.3 \, \text{Дж/r} (23.0 \, \text{к} \text{Дж/моль})$ в интервале 603-683 K. Обработка результатов ДСК измерений проведена с использованием программного обеспечения "NETZSCH Proteus Analysis". Экспериментальные и вычислительные процедуры были выполнены в соответствии со стандартами ISO 11358 и ISO 11357-1.

Химический анализ выполнен в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик В.О. Япаскурт) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JeolLtd., Japan) с W термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (OxfordInstrumentsLtd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 +/- 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA v. 22, OxfordInstruments. Изученный образец имеет следующий состав (мас. %): СаО 26.39; Fe₂O₃ 0.04; Al₂O₃ 8.38; Mn₂O₃ 0.03; SiO₂ 0.13; SO₃ 19.22; H₂O 45.82 (количество воды получено по данным термогравиметрии). Химическая формула, рассчитанная на 18 зарядов, имеет вид Ca_{5.9}Al_{2.1}(SO₄)₃(OH)_{12.1} · 25.7H₂O и близка к теоретической Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂ · 26H₂O.

Микрокалориметрия Кальве. Эксперименты были выполнены на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре "SETARAM" (Франция) с использованием двух методов калориметрического изучения минерала, содержащего значительное количество летучего компонента воды в молекулярной форме и в форме гидроксиль-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021



Рис. 2. Спектры ИК-поглощения эттрингита: а – изученный образец, б – после нагревания до T = 373 K, в – после нагревания до T = 393 K, г – после нагревания до T = 473 K, д – после нагревания до T = 603 K, е – после нагревания до T = 673 K, ж – после нагревания до T = 1273 K; стрелками отмечены полосы поглощения ангидрита CaSO₄, курсивом – корунда α -Al₂O₃.



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния эттрингита: а – изученный образец, б – после нагревания до T = 393 K, в – после нагревания до T = 603 K, г – после нагревания до T = 673 K; стрелками указаны линии рассеяния ангидрита CaSO₄.

ных групп. Первый метод "двойного сброса", описанный в (Kiseleva et al., 1992), был использован для изучения процесса одновременной дегидратации и дегидроксилизации минерала. Сначала образцы эттрингита массой $3-11 (\pm 2 \times 10^{-3})$ мг сбрасывали от комнатной температуры в пустой платиновый стакан, находящийся в калориметре при температуре 973 K, соответствующей завершению процесса полного выделения воды в соответствии с данными термического анализа (рис. 4, 5). В калориметрическом эксперименте был измерен тепловой эффект, включающий приращение энтальпии вещества и энтальпию его дегидратации и дегидроксилизации $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{дегидр}} H^0(973 \text{ K})]$, величина $\Delta_{\text{дегидр}} H^0(973 \text{ K})$ включает тепловые эффекты этих двух одновременных процессов. Затем дегидратированный образец снова сбрасывали в ка-



Рис. 4. Кривые ТГ и ДТГ нагревания эттрингита.



Рис. 5. ДСК кривые нагревания эттрингита.

Минерал	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$		$H^{0}(973 \text{ K}) - H^{0}(298.15 \text{ K}) +$ + $\Delta_{\text{дегидр.}} H^{0}(973 \text{ K})]$		$H^{0}(973 \text{ K}) - H^{0}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{pactb.}} H^{0}(973 \text{ K})$	
	Дж/г	кДж/моль	Дж/г	кДж/моль	Дж/г	кДж/моль
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	—	-	2514.7 ± 41.3	3156 ± 52	2334 ± 21 (6)	2925.5 ± 27
эттрингит M = 1255.10 г/моль $Ca_6 Al_2 (SO_4)_3 O_6$	673.5 ± 10.1 (7)	457.1 ± 6.9	(8)*	_	608.4 ±8.0 (6)	412.8 ± 5.4
дегидратированный эттрингит <i>M</i> = 678.62 г/моль						

Таблица 1. Результаты экспериментов, выполненных на микрокалориметре Кальве

* Погрешности определены с вероятностью 95%, в скобках приведено количество проведенных измерений.

лориметр при той же температуре и измеряли величину только приращения его энтальпии [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$]. Масса образца измерялась до и после эксперимента.

Второй метод, основанный на термохимическом цикле, включающем растворение самого вещества и составляющих его компонентов, использовался для определения энтальпии образования исходного эттрингита и дегидратированного продукта. В качестве растворителя использовали расплав состава 2PbO · B₂O₃, приготовленный сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при T = 1073 К. Растворение осуществляли сбросом образцов от комнатной температуры в расплав-растворитель при T = 973 К. Измеренная величина теплового эффекта была суммой теплосодержания вещества и энтальпии его растворения [H⁰(973 K)-H⁰(298.15 K) + + $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$]. Массы образцов для растворения составляли 3-14 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг. При использовании 30-35 г растворителя и проведении 6-8 экспериментов соотношение растворенное вещество растворитель можно отнести к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения, близкой к нулю. Изучаемые вещества легко растворялись в течение 30-40 мин до восстановления базовой линии.

Калибровку прибора проводили с использованием эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и корунда α -Al₂O₃ (при изучении процессов дегидратации). Необходимые термохимические данные по [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] были заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995).

Результаты калориметрического изучения эттрингита представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ

Особенности процесса термического преобразования эттрингита, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не имеют однозначной интерпретации. Большинство авторов склоняются к тому, что дегидроксилизация эттрингита происходит на последнем этапе его разложения. По модели, предложенной Н. Скоблинской и К. Красильниковым (Skoblinskava, Krasilnikov, 1975) на основании работы (Moore, Taylor, 1970), вода в структуре эттрингита занимает три различных позиции: вода в молекулярной форме находится в каналах между колонками, образованными координационными полиэдрами алюминия и кальция, при этом расстояния Са-О составляют 5.06 и 7.47 Å; кроме этого, молекулы воды располагаются и в самих координационных полиэдрах кальция, расположенных в колонках (расстояния Ca-O 2.60-2.75 и 2.36-2.56 Å); в форме гидроксильные групп вода располагается как в полиэдрах кальция, так и в полиэдрах алюминия (расстояния Ca–O 2.35–2.52 и Al–O 1.82–2.0 Å) в колонках. Процесс дегидратации начинается с удаления связанной только водородными связями воды из каналов, на следующем этапе удаляется "дальняя вода" из кальциевых полиэдров, а затем "ближняя вода" из Са-полиэдров уже совместно с конституционной водой в форме гидроксильных групп. Однако в работе (Hartman et al., 2006) при изучении методом нейтронографии структурных изменений в процессе термического разложения дейтерированного эттрингита показано, что удаление молекулярной и гидроксильной воды происходит совместно во всем температурном интервале.

Процесс поэтапного термического преобразования эттрингита был изучен нами с применением ИК- и КР-спектроскопии к продуктам нагревания исследуемого образца до 373, 393, 473, 603, 673 и 1273 К (рис. 2, 3).

Трансформация спектров ИК-поглощения эттрингита при нагревании отражает процесс выделения воды и соответствующую перестройку структуры:

в спектре образца, нагретого до T = 373 К (рис. 2б), наблюдается уменьшение общего количества воды (примерно на 6 молекул воды в соот-

ветствии с результатами термического анализа) при сохранении кристаллической структуры вещества, в высокочастотной спектральной области зарегистрирована широкая полоса поглощения с двумя максимумами при 3427 см⁻¹ (широкая полоса, соответствующая валентным колебаниям воды в молекулярной форме) и 3631 см⁻¹ (узкая полоса, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных групп);

в спектрах образца, нагретого до T = 393 K (рис. 2в) и до 473 К (рис. 2г), в диапазоне 400- 1200 см^{-1} регистрируется изменение частот всех полос поглощения и исчезновение полосы поглощения при 850-851 см⁻¹, приписываемой деформационным колебаниям комплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$ (Barnet et al., 2002; Scholtzevá et al., 2015), кроме того, происходит дальнейшее уменьшение количества воды (согласно данным термического анализа) удаляется около 16 и 24 молекул воды соответственно), полоса поглощения валентных колебаний воды меняет свою форму, и ее максимум существенно сдвигается в высокочастотную область, что согласно модели Н. Скоблинской и К. Красильникова (Skoblinskava, Krasilnikov, 1975) связано с перестройкой Са-центрированных полиэдров в Са-центрированные пирамиды с молекулой воды в вершине и четырьмя ОН-группами в их основании; эти изменения свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры эттрингита при потере в среднем 20 молекул воды, и в соответствии с (Skoblinskava et al., 1975; Zhou, Glasser, 2001; Zhou et al., 2004; Jiménez, Prieto, 2015) его переходе в аморфизованную (рентгеноаморфную) фазу – "метаэттрингит";

в спектрах образцов, нагретых до T = 603 К (рис. 2д) и до 673 К (рис. 2е), отмечается усложнение спектра поглощения в области 400–1200 см⁻¹, свидетельствующее о начале образования новых фаз, и дальнейшее уменьшение общего количества воды, причем на спектре образца, нагретого до T = 673 К (рис. 2е) фиксируется уже присутствие образовавшегося ангидрита (полосы при 595, 611, 675, 1146 см⁻¹), отчетливо видно наличие как остаточной воды в молекулярной форме (3568 см⁻¹), так и гидроксильных групп (3601 и 3643 см⁻¹);

спектр образца, нагретого до 1273 К (рис. 2ж), отчетливо демонстрирует полное обезвоживание вещества и присутствие в продуктах прокаливания трех фаз – ангидрита CaSO₄ (593, 611, 675, 1118, 1152 см⁻¹ (Chukanov, 2014, спектр S25)), корунда α -Al₂O₃ (590, 648 см⁻¹ (Chukanov, 2014, спектр O106)) и нераскристаллизованной фазы, характеризующейся широкой полосой поглощения с максимумом при 849 см⁻¹.

Термическое преобразование эттрингита, зафиксированное на КР-спектрах (рис. 3г) согласу-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

ется с термическим поведением минерала, отраженным в спектрах ИК поглощения. После нагревания вещества до T = 393 и 603 К (рис. 36, 3в) зарегистрированы существенная дегидратация и начало перестройки структуры, отражающееся в изменении значений частот колебаний кристаллической структуры. Спектр эттрингита, нагретого до T = 673 К (рис. 3г) демонстрирует присутствие уже сформировавшегося ангидрита (419, 498, 628, 677, 1017, 1131, 1160 см⁻¹ (Chukanov, Vigasiпа, 2020, р. 760)), наличие нераскристаллизованного вещества (446 и 610 см⁻¹) и остаточной конституционной воды в форме OH-групп (3621 см⁻¹).

Основываясь на результатах работы (Hartman et al., 2006) и используя данные, приведенные на рисунке 11 в этой работе, мы выделили процесс дегидроксилизации из общего процесса выделения воды из эттрингита и рассчитали, что при T = 373 К остаются заполненными 90% из 12 позиций, занятых гидроксильными группами в структуре эттрингита, а при 393 К заполненными остаются уже только ~65% позиций, что в значительной степени и влечет за собой изменение кристаллической структуры эттрингита. Полученные нами экспериментальные спектроскопические данные демонстрируют, что остаточная вода и гидроксильные группы присутствуют в продуктах прокаливания вплоть до 673 К (рис. 2е).

Термохимическое изучение

Энтальпия дегидратации эттрингита. Используя результаты калориметрических экспериментов (табл. 1), мы рассчитали энтальпию реакции (1) по уравнению (2). Величина потери массы, определенная в экспериментах (45.8 мас. %), соответствует полному обезвоживанию минерала.

$$Ca_{6}Al_{2}(SO_{4})_{3}(OH)_{12} \cdot 26H_{2}O = = Ca_{6}Al_{2}(SO_{4})_{3}O_{6} + 32H_{2}O(w.),$$
(1)

эттрингит дегидратированный эттрингит

$$\Delta_{\text{p-ции}(1)}H^{0}(298.15 \text{ K}) = \left[H^{0}(973 \text{ K}) - H^{0}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{дегидр.}}H^{0}(973 \text{ K})\right]$$
эттрингита – (2)
- $\left[H^{0}(973 \text{ K}) - H^{0}(298.15 \text{ K})\right]$ дегидр. эттрингита – 32 $\left[H^{0}(973 \text{ K}) - H^{0}(298.15 \text{ K})\right]$ Н₂O(ж.).

Термохимические данные для эттрингита и дегидратированного эттрингита представлены в табл. 1, данные по приращению энтальпии для воды заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995). Рассчитанное значение энтальпии реакции (1) получилось равным 494 ± 52 кДж.

Энтальпия образования эттрингита и его железодоминантного аналога. На основании экспериментальных данных по растворению дегидрати-

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{pactb}} H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K})^{\rm a}$
СаО(к.)	-21.78 ± 0.29^{6}	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{\text{B}}$	1675.7 ± 1.3
Fe ₂ O ₃ (к.)	171.6 ± 1.9^{r}	826.2 ± 1.3
CaSO ₄ (ангидрит)	$131.3 \pm 1.6^{\pi}$	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9 °	1293.1 ± 1.2

Таблица 2. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования эттрингита (кДж/моль)

Примечания. ^аСправочные данные (Robie, Hemingway, 1995). ^{6-д}Рассчитано с использованием справочных данных по [$H^0(973 \text{ K})-H^0(298.15 \text{ K})$] (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$: ⁶(Киселева и др., 1979); ^в(Ogorodova et al., 2003); ^г(Киселева, 1976); ^д(Котельников и др., 2000); ^еПо данным (Огородова и др., 2011).

рованного эттрингита $Ca_6Al_2(SO_4)_3O_6$ (табл. 1) значение его стандартной энтальпии образования из элементов было рассчитано по закону Гесса с использованием реакции (3) и уравнений (4, 5).

$$3CaO + 3CaSO_4 + Al_2O_3 = Ca_6Al_2(SO_4)_3O_6$$
, (3)

$$\Delta_{\text{p-ции}(3)}H^{0}(298.15 \text{ K}) = 3\Delta \text{HCaO} + 3\Delta \text{HCaSO}_{4} + \Delta \text{HAl}_{2}\text{O}_{3} - \Delta \text{HCa}_{6}\text{Al}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}\text{O}_{6},$$
(4)

$$\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \operatorname{Ca}_6 \operatorname{Al}_2 (\operatorname{SO}_4)_3 \operatorname{O}_6 =$$

= $\Delta_{\rm p-III/H} H^0 (298.15 \text{ K}) + 3\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \operatorname{CaO} + (5)$
+ $3\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \operatorname{CaSO}_4 + \Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3,$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ + $+ \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ – термохимические данные для дегидратированного эттрингита (табл. 1) и составляющих его оксидов кальция и алюминия и сульфата кальция (табл. 2), необходимые для расчетов значения $\Delta_{\rm f} H^0$ (298.15 K) компонентов этой реакции также приведены в табл. 2. Получено следующее значение энтальпии образования дегидратированного эттрингита: -7861 ± 15 кДж/моль.

Значение стандартной энтальпии образования эттрингита Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂ · 26H₂O было рассчитано с использованием приведенной выше энтальпии образования дегидратированного продукта и полученной величины энтальпии реакции (1). Расчет производился на основе уравнения (6).

$$\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \text{ эттрингита} = \Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \text{ Ca}_6 \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \text{ O}_6 - (6)$$

 $-\Delta_{\text{p-IIIIII}}H^{0}(298.15\text{ K})+32\Delta_{\text{f}}H^{0}(298.15\text{ K})\text{H}_{2}\text{O}(\text{w.}).$

Полученное значение энтальпии образования эттрингита из элементов составило: -17501 ± ± 54 кДж/моль.

Энтальпия образования эттрингита также была определена с использованием калориметрических данных по его растворению (табл. 1) по уравнениям (7)-(9).

$$3CaO + 3CaSO_4 + 21.33Al(OH)_3 = = Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O + 9.67Al_2O_3,$$
(7)

$$\Delta_{\rm p-110107} H^0 (298.15 \,\rm K) = \Sigma v_i \Delta H_i, \qquad (8)$$

$$\Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K}) \operatorname{Ca}_6 \operatorname{Al}_2 (\operatorname{SO}_4)_3 (\operatorname{OH})_{12} \cdot 26 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} =$$

= $\Delta_{\rm p-LUHH}(7) H^0 (298.15 \text{ K}) + \Sigma v_i \Delta_{\rm f} H^0 (298.15 \text{ K})_i,$ (9)

где v_i – стехиометрические коэффициенты в реакции (7), $\Delta H_i = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) +$ $+ \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$ компонентов реакции (7), $\Delta_{\rm f} H^0(298.15 \text{ K})$ — стандартные энтальпии образования оксидов, гидроксида алюминия и сульфата кальция (табл. 2). Полученная стандартная энтальпия образования эттрингита из элементов при T = 298.15 K равна $- 17548 \pm 58$ кДж/моль. Значения, полученные двумя методами, согласуются в пределах приведенных погрешностей друг с другом и с результатами единственной экспериментальной работы Перкинса и Палмера (Perkins, Palmer, 1999), полученными из из данных по изучению растворимости синтезированного эттрингита (-17550 ± 16 кДж/моль). Среднее из полученных нами значений (-17525 ± 40 кДж/моль) можно рекомендовать в качестве стандартной энтальпии образования эттрингита.

Полученные нами данные по растворению эттрингита позволили рассчитать энтальпию образования из элементов конечного члена ряда Al-эттрингит — Fe-эттрингит состава $Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O.$ В калориметрические данные по растворению были введены поправки на отклонение состава железосодержащего эттрингита от собственно эттрингита. Расчет $\Delta_{\rm f} H^0$ (298.15 K) проводился по стандартной схеме по уравнениям, аналогичным (7)-(9). Полученное значение ($-16649 \pm 59 \, \text{кДж/моль}$) согласуется с оцененной в (Möscher et al., 2008) величиной (-16600 кДж/моль).

Результаты выполненной работы могут удовлетворить потребность в наличии надежных термодинамических констант эттрингита, необходимых при проведении термодинамического моделирования процессов его образования в природных условиях, а также и в строительной индустрии при разработке новых составов смесей для создания прочных недеформируемых конструкций (Lothenbach, Winnefeld, 2006; Lothenbach et al., 2008). Результаты комплексного изучения процессов дегидратации эттрингита могут быть учтены и использованы при создании низкотемпературного накопителя тепловой энергии на основе этого минерала (Ndiaye et al., 2017).

Порошковый дифрактометр "STOE-STADI MP", сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, инфракрасный Фурье-спектрометр "ФСМ-1201", рамановский микроскоп "EnSpector R532" и микрокалориметр Тиана-Кальве "SETARAM" установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термовесы "NETZSCH TG 209 F1" и дифференциальный сканирующий калориметр "NETZSCH DSC 204 F1" находятся на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш. (2013) О влиянии первичного и вторичного эттрингита на качество автоклавного газобетона. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Материалы конференций. (10), 325-327.

Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропа. *Геохимия*. (6), 845-854.

Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO₂. *Геохимия*. (12), 1811-1825.

Коротких Д.Н., Чернышев Е.М. (2008) Наноармирование структуры цементного камня кристаллами эттрингита как средство повышения трещиностойкости бетонов. Строительство и архитектура. Строительные материалы и изделия. (1), 67-76.

Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия.* (12), 1286-1293.

Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine -barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181-1187.

Кузнецова И.Н., Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Гутарева Н.А. (2015) Влияние основных минералов цементного камня на его структуру и свойства. *Изв. вузов. Сер. Строительство.* (8), 25-32.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ*. (9), 1609-1611.

Albino V., Cioffi R., Marroccoli M., Santoro L. (1996) Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. *J. Hazard. Mater.* **51**, 241-252. Álvares-Ayuso E., Nugteren H.W. (2005) Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminum anodising industry. *Water Res.* **39**, 65-72.

Antao S.M., Duane M.J., Hassan I. (2002) DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite. *Can. Mineral.* **40**, 1403-1409.

Barnett S.J., Adam C.D., Jackson A.R.W. (2000) Solid solutions between ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$, and thaumasite $Ca_3Si(SO_4)(CO_3)(OH)_6 \cdot 12H_2O$. *J. Mater. Sci.* **35**, 4109-4114.

Barnett S.J., Macphee D.E., Lachowski E.E., Crammond N.J. (2002) XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cem. Concr. Res.* **32**, 719-730.

Chen B., Kuznik F., Horgnies M., Johannes K., Morin V., Gengembre E. (2019) Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **193**, 320-334.

Chrysochoou M., Dermatas D. (2006) Evalution of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *J. Hazard. Mater.* **136**, 20-33.

Deb S.K., Manghnani M.H., Ross K., Livingston R.A., Monteiro P.J.M. (2003) Raman scattering and X-ray diffraction study of the thermal decomposition of an ettringite-group crystal. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 31-38.

Drebushchak V.A., Seryotkin Yu.V., Kokh S.N., Sokol E.V. (2013) Natural specimen of triple solid solution ettringite-thaumasite-chromate-ettringite. *J.Therm.Anal. Calorim.* **114**, 777-783.

Fridrichová M., Dvořák K., Gazdič D., Mocrá J., Kulísek K. (2016) Thermodynamic stability of ettringite formed by hydration of ye'elimite clinker. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Article ID 9280131, 7 p.

Frost R.L., López A., Xi Y., Scholz R., da Costa G.M., Lima R.M.F., Granja A. (2013) The spectroscopic characterization of the sulphate mineral ettringite from Kuruman manganese deposits, South Africa. *Vib. Spectrosc.* **68**, 266-271.

Gougar M.L.D., Scheetz B.E., Roy D.M. (1996) Ettringite and C–S–H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Manage*. **16**(4), 295-303.

Grounds T., Midgley H.G., Nowell D.V. (1985) The use of thermal methods to estimate the stste of hydration of calcium-trisulphoaluminate hydrate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim.Acta.* **85**, 215-218.

Hartman M.R., Berliner R. (2006) Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques. *Cem. Concr. Res.* **36**, 364-370.

Hartman M.R., Brady S.K., Berliner R., Conrady M.S. (2006) The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition. *J.Solid State Chem.* **179**, 1259-1272.

Jiménes A., Prieto M. (2015) Thermal stability of ettringite exposed to atmosphere: implications for the uptake of harmful ions by cement. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 7957-7964.

Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengalieva M.R., Becturganov N.S. (1992) Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ and azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$. *Phys. Chem. Miner.* **19**, 322-333.

Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. (2016) A Water-Urea Ammonium Sulfamate system: Ex-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

perimental investigation and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib.* **425**, 312-323.

Lothenbach B., Winnefeld F. (2006) Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **36**, 209-226.

Lothenbach B., Matschei T., Möschner G., Glasser F.P. (2008) Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **38**(1), 1-18.

Moore A.E., Taylor H.F.W. (1970) Crystal structure of etringite. *Acta Crystallogr.* **B26**, 386-391.

Möschner G., Lothenbach B., Winnefeld F., Ulrich A., Figi R., Kretzschmar R. (2009) Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite (Ca6[Al1-xFex(OH)₆]2(SO₄)₃ \cdot 26H₂O). *Cem. Concr. Res.* **39**, 482-489.

Myneni S.C.B., Traina S.J., Waychunas G.A., Logan T.J. (1998) Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(21–22), 3499-3514.

Ndiaye K., Ginestet S., Cyr M. (2017) Modelling and experimental study of low temperature energy storage reactor using cementitious material. *Appl. Therm. Eng.* **110**, 601-615.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.

Olgun A., Kavas T., Erdogan Y., Once G. (2007) Physicochemical characteristics of chemically activated cement containing boron. *Build. Environ.* **42**, 2384-2395.

Perkins R.B., Palmer C.D (1999) Solubility of ettringite $(Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O)$ at 5–75°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 1969-1980.

Renaudin G., Segni R., Mentel D., Nedelec J.-M., Leroux F., Taviot-Gueho C. (2007) A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate. *J. Adv. Concr. Technol.* **5**(3), 299-312.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. **2131**, 461 p.

Scholtzova E., Kuckova L., Kožíšek J., Tunega D. (2015) Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral – combined DFT and experimental study. *J. Mol. Struct.* **1100**, 216-224.

Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G. (1975) Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1. *Cem. Concr. Res* **5**, 381-394.

Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G., Nikitina L.V., Varlamov V.P. (1975) Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2. *Cem. Concr. Res.* **5**, 419-432.

Struble L.J., Brown P.W. (1986) Heats of dehydration and specific hats of compounds found in concrete and their potential for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater.* **14**, 1-12.

Warren C.J., Reardon E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C. *Cem. Concr. Res.* **24**(5), 1515-1524.

Zhou Q., Glasser F.P. (2001) Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cem. Concr. Res.* **31**, 1333-1339.

Zhou Q., Lachowski E.E., Glasser F.P. (2004) Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cem. Concr. Res.* **34**, 703-710.

Yang D., Guo R. (2011) Experimental study on modulus and hardness of ettringite. *Exp. Techn.* **38**, 6-12.

———— ХРОНИКА ——

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ ЖУРНАЛА "ГЕОХИМИЯ" К 65-ЛЕТИЮ ПУБЛИКАЦИИ ПЕРВОГО НОМЕРА ЖУРНАЛА

© 2021 г. Л. Д. Виноградова*

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

> Поступила в редакцию 05.05.2021 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 01.07.2021 г.

Кратко рассмотрены основные этапы формирования геохимической науки в конце 19-го—первой половины 20 вв. Показана ведущая роль академика А.П. Виноградова в создании первого в нашей стране геохимического журнала "Геохимия", первый номер которого вышел в январе 1956 г.

DOI: 10.31857/S0016752521120062



Основоположником нового современного направления в геологии-геохимии является академик В.И. Вернадский. Геохимия — сравнительно молодая область знания. Возникла в начале XX-ого столетия, хотя сам термин "геохимия" появился значительно раньше, еще в XIX в., и был введен К.Ф. Шёнбейном в 1838 г., который впервые высказал мысль о том, что "сначала мы должны иметь геохимию, прежде чем речь пойдёт о геологической науке".... Но эти идеи были забыты, хотя XIX в. стал веком накопления огромного числа научных фактов, на основе которых был сделан ряд величайших открытий. В 1849 г. И. Брейтгаупт публикует книгу "Парагенезис минералов", в которой излагает закономерности совместного присутствия различных минералов в природных объектах. В 1851 г. И.Г. Пратт выступает с гипотезой геостатического равновесия земной коры, которая в дальнейшем была развита Ю.Д. Лукашевичем в книге "Неорганическая жизнь Земли" (части 1-3, 1908-1911), осветив проблему механизма круговорота веществ в земной коре. В 1859 г. Г.Р. Кирхгофф и Р. Бунзен создают спектральный метод анализа, дающий возможность определить качественный и количественный состав вещества. В 1869 г. Д.И. Менделеев открывает один из основных законов естествознания – закон о периодической зависимости свойств химических элементов от их атомных масс, на основе которого создает Периодическую таблицу элементов. В 1896 г. А.А. Беккерель обнаруживает явление радиоактивности, позже исследованную супругами Кюри (Тугаринов А.И., 1973). Результатом этих открытий стала публикация в 1908 г. американским геохимиком Ф.У. Кларком книги "Данные геохимии", в которую вошли известные к тому времени числовые значения химического состава руд, горных пород, минералов, вод и т.д. На их основании по разработанному методу, Кларк рассчитал средний химический состав земной коры и составил таблицу по распространённости элементов в земной коре. Но дальше этого Кларк не пошел. Пополнению таблицы

новыми данными, Кларк посвятил последние годы жизни, постоянно перерабатывая и совершенствуя ее. В общей сложности таблица переиздавалась 5 раз. Кларк так и не сформулировал задачи и цели геохимии. Это было сделано В.И. Вернадским, который первым определил задачи геохимии как науки, а именно: изучение истории атомов в нашей планете. Вернадский считал, что возникновение геохимии как науки связано с великой революцией в физике, которая привела к доказательству физической реальности атомистической картины мира. Исследование естественной истории атомов химических элементов стало одной из задач естествознания ХХ столетия (Ярошевский А.А., 1996). Становление геохимии как науки проходило в начале прошлого века, фактически накануне Октябрьской революции. В.И. Вернадский организует исследования по геохимии химических элементов, в том числе и редких, сначала на кафедре минералогии Московского университета, а затем в 1911 г. и в Академии наук, где впервые были проведены спектральные исследования пород и минералов. Ученик Вернадского А.Е. Ферсман в 1912 г. первым прочитал курс лекций по геохимии. Получили широкое признание в геохимии и идеи норвежского химика и минералога В.М. Гольдшмидта по кристаллохимии. Им была разработана геохимическая классификация элементов, предложен закон изоморфизма, названный его именем и т.д. Исторически сложилось так, что после Октябрьской революции развитие геохимических исследований в Советском Союзе проходило в два этапа: до Великой отечественной войны и после нее. Наблюдавшийся размах исследований в области геохимии в довоенный период в нашей стране был обусловлен вопервых появлением в 1924 г. публикаций В.И. Верналского "La geochimie" и в 1927 г. его "Очерков геохимии" на русском языке, а также выходом в свет четырёхтомной "Геохимии" А.Е. Ферсмана в 1933–1939 гг., сыгравшими большую роль в дальнейшем развитии исследованиях по геохимии, и во-вторых организацией лабораторий геохимического профиля в крупнейших институтах Академии наук Москвы, Ленинграда, и Киева. И если в довоенный период международным центром геохимии был Гёттингенский геохимический институт Гольдшмидта, то после Великой отечественной войны ситуация кардинально изменилась и центр геохимической мысли переместился в СССР и США (Виноградов А.П., 1967). Но в 1945 г. ушли из жизни В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман. Геохимическое направление в геологии возглавил А.П. Виноградов – ближайший ученик, соратник и преемник В.И. Вернадского, в то время член корреспондент АН СССР, директор Лаборатории геохимических проблем имени В.И. Вернадского (новое название Биогеохимической лаборатории АН СССР с 1943 г.), проработавший с В.И. Вер-

надским около двадцати лет по созданию и развитию Биогеохимической лаборатории. Научному сообществу А.П. Виноградов был известен благодаря его многочисленным публикациям в области Наук о Земле, в том числе и в области геохимии, и как крупнейший организатор науки. И если В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман своими работами заложили основы геохимии, то А.П. Виноградов относится ко второму поколению учёных, создавших современную геохимию. Он первым понял значение изотопных методов и физико-химических подходов с использованием математического моделирования для изучения химического состава вещества Земли, геохимических процессов и для решения кардинальных задач в геологии, став "самым активным участником и одним из творцов расцвета геохимии 50-70 гг. прошлого века" (Ярошевский А.А., 1996), а комплексный подход А.П. Виноградова к организации науки обеспечил создание институтов геохимического профиля в Москве (1947) и в Иркутске (1957), кафедры геохимии на геологическом факультете Московского университета (1952) и такого необходимого и долгожданного журнала "Геохимия" (1955), которые стали материальной и научной базой, а также центром подготовки высококвалифицированных специалистов-геохимиков для дальнейшего развития геохимии. В Москве был создан многопрофильный Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Его организации и развитию А.П. Виноградов как директор посвятил многие годы своей жизни, превратив его в крупнейший Международный научный центр, который уже к 70-ым годам прошлого столетия завоевал передовые позиции в области геохимии, геохимии изотопов, аналитической химии и космохимии. Большую роль сыграла кафедра геохимии в деле подготовки высококвалифицированных специалистов-геохимиков. За 22-х летний период, в течении которого Александр Павлович возглавлял кафедру, ее окончили 384 студента, Многие из них стали всемирно известными учеными, другие с успехом работают в различных университетах, научных институтах, производственных объединениях, третьи руководят научными институтами, лабораториями, кафедрами, а печатного органа геохимиков всё ещё не было.

Надо сказать, что вопрос о создании геохимического журнала поднимался неоднократно, как у нас в стране, так и за рубежом. Еще в 1927 г. В.И. Вернадский, находясь в научной командировке в Европе, вел переговоры в Берлине с профессором В. Эйтелем, а затем и в Осло с В.М. Гольдшмидтом о создании международного геохимического журнала. Предполагалось создать международный комитет, состоящий из ученых-геохимиков, который должен был возглавить издание такого журнала. Планировалось издавать журнал на трёх языках: английском, немецком, французском. Сначала предлагали новый орган объединить с "Zeitschrift fur Krystallographie" или "Beitrage zur Geophysik" – изданиями фирмы Academischer Verlag, но В.И. Вернадский и В.М. Гольдшмидт пришли к единому мнению о нецелесообразности такого объединения. Вернадский считал, что новый геохимический журнал должен быть также и "центром работ Биогеохимической лаборатории". А.Е. Ферсман поддержал В.И. Вернадского в этом вопросе: "Продвигайте геохимический журнал, но все-таки лучше самостоятельный, ибо вся эта связь с "Zeitschrift fur kristallographie" или с "Beitrage zur Geophysik" очень искусственна. Лучше начнём скромно небольшой кампанией" (Переписка В.И. Вернадского и А.П. Виноградова (1927-1944), 1995). К сожалению, издание журнала в то время осуществлено не было. В СССР впервые этот вопрос был поднят А.П. Виноградовым при поддержке В.И. Вернадского в 1937 г. во время проведения в Москве Международного геологического конгресса. Вот текст служебной записки А.П. Виноградова в Президиум АН СССР (приводится с купюрами):

"Ни в Союзе, ни за границей до сих пор нет геохимического журнала. Работы по геохимии появляются в весьма разнообразных русских и иностранных журналах — минералогических, геологических, агропочвоведческих, биологических и других.

Работы русских авторов помещаются в Доклаdax Академии наук, Известиях АН, Трудах Ломоносовского Института, в журналах "Почвоведение", "Минеральное Сырье", "Труды Института Прикладной минералогии" и многих других. В период, когда новая наука — геохимия, одними из основоположников которой были русские ученые, обособляется в самостоятельную область знания, — важно, как нам кажется, сосредоточить печатание трудов по геохимии в одном центральном геохимическом журнале. Тем самым можно прекратить распыление геохимических исследований и способствовать укреплению и развитию химического направления в геоминералогических исследованиях Союза. Академия наук должна и может оказать помощь в создании геохимического журнала.

Журнал должен быть посвящен вопросам теоретической и практической геохимии. Он должен помещать оригинальные статьи по изучению распространения, распределения, сочетания и миграции химических элементов в окружающей нас среде, в связи с их физическими и химическими свойствами и в связи с вопросами использования этих элементов.

Главными проблемами, которые журнал должен систематически освещать, должны явиться: физико-химические свойства атомов в условиях земной коры; процессы миграции химических элементоватомов; энергетика этих процессов; кристаллизация, региональная геохимия, биогеохимия, кларки,

ССР впервые геохимии в области наук о Земле заставило Алек-

2007).

русским резюме...

сандра Павловича вновь вернуться к вопросу о создании журнала "Геохимия". В индивидуальном отчете за 1954 г. внимание привлекают строки, в которых с чувством глубокой досады он пишет о том, что советская наука теряет передовые позиции в международном масштабе: "За последние годы с особенной силой почувствовал ответственность за развитие нашего знания. Особенно геохимии. В настоящее время, несомненно, исследования и значение геохимии вновь стало возрастать и не только у нас, причем эти исследования все больше и больше обращаются к эксперименту. Унас накоплен хороший экспериментальный материал. Но мы еще не можем понять, что он постепенно теряется из-за того, что мы его во время не печатаем, частично, из-за отсутствия достаточного количества бумаги, специального геохимического органа, и якобы из-за секретности и т.д. Особенно необходимо подчеркнуть отсутствие геохимического журнала. Вследствие этого мы теряем позиции в науке, которые в значительной мере были заложены у нас в стране. Это очень серьезный вопрос".

вопросы освоения полезных ископаемых, методы со-

ски, статьи иностранных авторов печатаются на

одном из главных европейских языков и снабжаются

А.Е. Ферсман и соредактором академик В.И. Вер-

надский, а также предполагается привлечение к

редакции профессором В.М. Гольдимидта. К редак-

ции работ и участию в журнале привлекаются отече-

ственные и иностранные ученые." (Виноградова Л.Д.,

Спустя 18 лет, в 1955 г. возрастающее значение

Но и в 1937 г. издание журнала не состоялось.

Статьи русских авторов печатаются по-рус-

Главным редактором намечается академик

временных геохимических исследований и других.

Аргументация А.П. Виноградова в пользу создания журнала на этот раз была воспринята: "Общеизвестно, что основоположниками геохимии являлись не только советские геохимики Вернадский и Ферсман, но и ряд других. Но мы сделали однажды крупную ошибку в том смысле, что вопрос о журнале, который был поставлен при их жизни, ... не был доведен до конца и американцы и англичане, которые вначале скептически отнеслись к геохимии, выпустили журнал..., который сейчас пытается стать международным органом геохимиков... Нужно поставить вопрос о создании советского журнала "Геохимия"..., где бы работы печатались последовательно... Возник целый ряд центров, работающих в области геохимии... В основе журнала [должны лежать] исследования физико-химического характера применительно к решению проблем, связанных с природными процессами... Он должен печатать статьи по кристаллохимии..., космохимии..., термодинамике, [освещать] вопросы, связанные с процессами рудообразования..., процессами, идущими в зоне гипергенеза, в зоне осадочных образований, с аналогизацией явлений Земли и метеоритов, с геохимией отдельных элементов..., изотопов..., радиоактивности..., с геохимическими методиками...

...все это накладывает на будущую редакцию очень большие обязательства: уметь отбирать из огромного количества минералого-геологических статей работы, которые в основе являются геохимическими". (Виноградова Л.Д., 2007). Наконец. после многочисленных обсуждений создание журнала было утверждено постановлением Президиума АН СССР от 20 мая 1955 г. № 24 и журнал начал издаваться с января 1956 г. под редакцией А.П. Виноградова, который оставался его главным редактором по 1975 г. В состав первой редакционной коллегии вошли: В.И. Баранов, К.А. Власов, В.И. Герасимовский, Д.С. Коржинский, А.А. Сауков, Н.И. Хитаров (ответственный секретарь), В.В. Щербина (зам. главного редактора). В статье "От редактора" к первому номеру журнала А.П. Виноградов писал: "Издание журнала "Геохимия" давно назрело и в настоящее время поможет, как мы надеемся, объединить и усилить исследования в нашей стране по геохимии...". Интересна подборка статей первого номера. Номер открывает основополагающая статья А.П. Виноградова, освещающая одну из главных проблем геохимии: "Закономерности распределения химических элементов в земной коре", за которой следуют статьи по кристаллохимии, минералогии, геохимии, изотопии, биогеохимии, а также хроника событий и библиография.

Много сил, душевной энергии, тепла отдал А.П. Виноградов организации журнала, в том числе и подготовке к публикации первого номера, а также становлению журнала и его жизнеспособности. Благодаря активной деятельности А.П. Виноградова как главного редактора и деятельности членов редколлегии — известных отечественных ученых-геохимиков, которыми в разное время были: академики И.Д. Рябчиков, Л.Н. Когарко, А.Б. Ронов, В.С. Урусов, члены-корреспонденты АН СССР Н.И. Хитаров, А.И. Тугаринов, доктора г.-м. н. В.И. Герасимовский, Ю.А. Шуколюков, А.А. Ярошевский, С.Р. Крайнов, и многие, многие другие, очень быстро журнал получил международное признание, а вместе с ним получила международное признание и советская геохимия. В этой связи нельзя ни сказать о слаженной работе редакции журнала, которую с 1975 г. по настоящее время возглавляет Н.С. Виноградова. В качестве членов редколлегии сотрудничали с журналом и иностранные ученые. После ухода Александра Павловича из жизни в 1975 г. главными редакторами последовательно были его ученики-директора Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, академики В.Л. Барсуков, Э.М. Галимов, Ю.А. Костицын. После В.Л. Барсукова долгие годы журнал возглавлял ученик А.П. Виноградова по кафедре геохимии МГУ академик И.Д. Рябчиков (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии). Работу заместителей главного редактора выполняли доктора г.-м. н. В.В. Щербина, Н.И. Хитаров, Ю.И.Сидоров, А.А. Кадик, О.А. Луканин и др. С 1962 г. журнал стал издаваться также на английском языке как "Geochemistry International". Для более широкой популяризации среди международного научного сообщества, первые годы английская версия журнала рассылалась во многие страны бесплатно. В новом дизайне и расширенном объеме журнал публикуется с 1996 г. В настоящее время "Геохимия" как печатный орган остаётся одним из самых востребованных и популярных научных журналов как в нашей стране, так и за рубежом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виноградов А.П. (1967) Развитие наук о Земле в СССР. *Советская наука и техника за 50 лет.* М., Изд-во "Наука". С. 70-90.

Виноградова Л.Д. (2007) *Я не мог пройти мимо науки…* (*О жизни и деятельности академика А.П. Виноградова*). М., "Наука". 414 с.

Переписка В.И. Вернадского и А.П. Виноградова (1927–1944). Отв. ред. д. г.-м. н. Ярошевский А.А. Сост. и автор коммент. Виноградова Л.Д. 1995. М., "Наука". Письмо № 8 и примечание № 7 к нему. 380 с.

Ярошевский А.А. (1996) А.П. Виноградов и современная геохимия. *Природа*. (6), 107-113.