

Минеральные сферулы — индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нефтидогенеза

© А. Е. Лукин, 2013

Институт геологических наук НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 2 июля 2013 г.

Представлено членом редколлегии В. И. Старостенко

Наявність мінеральних сферул (мікро- і наночастинок сферичної та сфероїдної форм) установлена в широкому петрогеодинамічному діапазоні: від метеоритів, кімберлітів, ігнімбритів до різних нафтогазоносних осадових порід. Сферули характеризуються різноманітністю хімічного складу і аномальних особливостей речовини, причому особливий інтерес становлять мікросферули тугоплавких речовин (алюмосилікатне, кварцове скло, самородне залізо, золото, вольфрам та ін., різні сульфідів і оксидів) з явними ознаками утворення їх із крапель розплавів в умовах надзвичайно швидкого режиму високошвидкісного загартування. Парадоксальні їх парагенетичні зв'язки: з одного боку, з частинками самородних металів (природних сплавів, інтерметалідів), карбідів, силіцидів та інших глибинних мінеральних фаз, з іншого — з низькотемпературними агрегатами глинистих мінералів, цеолітів та ін. За характером локалізації сферул у природних середовищах доцільно розрізняти їх розсіяний розподіл, зумовлений глобальними факторами (космічний пил, імпактогенез, експлозивний вулканізм), і кумулятивні скупчення у специфічних геологічних умовах (трубки вибуху, експлозивні брекчії, магматогенні рудні родовища, гідротермальні жили, нафтогазоносні колектори). Найскладнішими для розшифрування генезису і водночас найважливішими в теоретичному і прикладному аспектах є скупчення сферул в алмазоносних кімберлітах, гідротермальних рудах і нафтогазоносних колекторах. Походження сферул слід розглядати разом з генезисом їх постійних супутників — частинок самородних металів та інших мінеральних індикаторів (супер)глибинних флюїдів. Вони розсіяні (з утворенням локальних скупчень) у породах кризьформаційних флюїдопровідних систем літосфери, «корені» яких пов'язані із плюмами. Генерація і транспортування зазначених індикаторів зумовлені тими самими механізмами і пов'язані: а) з експлозивними явищами на межі ядро — мантія та процесами плазмової сфероїдизації; б) ліквідаційною диференціацією рудно-силікатних розплавів у процесі їх підняття і дегазації; в) кавітацією під час скипання флюїду; г) сублімацією з газу безпосередньо в рудоносному і (або) нафтогазоносному колекторі. Наявність сферул (у парагенезі з мікро- і наночастинками самородних металів, карбідів, силіцидів і т. д.) можна, таким чином, розглядати як показник специфічного флюїдного режиму не лише алмазо- і рудоутворення, а й нефтидогенезу (зі струмінно-інжекційним механізмом формування покладів нафти і газу).

Presence of mineral spherules (micro- and nano-particles of spherical and spheroidal forms) is established over a wide petrogeodynamic range: from meteorites, kimberlites, ignimbrites to different petroliferous sedimentary rocks. They are characterized by the variety of chemical composition and anomalous peculiarities of mineral matter. The spherules of refractory matter (alumosilicate and quartz glasses, native Fe, Au, W, etc., diverse sulphides and oxides) with clear evidence of their formation of melts drops under conditions of their extremely rapid quenching (high-speed hardening). Their paragenetic ties are paradoxical: on the one hand – with particles of native metals (natural alloys, intermetallides), carbides, silicides and other hypogenetic-abysal mineral phases and on the other hand — with low-temperature aggregates of clay minerals, zeolites and so on. A distinction needs to be drawn between their dissipated distribution connected with global factors (cosmic dust, impactogenesis, explosive volcanism) and cumulative accumulations in specific geological conditions (diamond explosion pipes, eruption breccias, magmatic ores, hydrothermal veins, petroliferous reservoirs, etc.). The accumulations of spherules in diamond kimberlites, hydrothermal ores and petroliferous reservoirs are the most complicated for their genesis deciphering and, at the same time, the most interesting theoretically and important as a practical matter. This deciphering should be considered together with the nature of their permanent satellites — particles of native metals (and other above-mentioned abysal phases – indicators of deep fluids). They dissipated (with local accumulations in different deconsolidated rocks of through-formation fluid-conducting

systems with their «roots» connected with the plumes. Their generation and transfer are caused by common mechanisms connected with: a) explosive phenomena at the core-mantle boundary; b) liquation differentiation of metalsulphide-silicate melts during their ascending movement and outgasing; c) cavitation during boiling up of fluids; d) sublimation from gaseous phases immediately within ore- and petroliferous reservoirs. So there is reason to believe that the presence of spherules (in paragenesis with micro- and nanoparticles of native metals and other abyssal mineral phases) are the indicators of specific fluid regimes of not only diamonds and ores formation, but also of naphthidogenesis (with jet-injection mechanism of hydrocarbons pools formation).

Введение. Природные мезо-, микро- и наносферические минеральные образования различного состава давно привлекают внимание исследователей своей необычной формой и строением, специфическими особенностями минералогии и геохимии, парагенетическими связями (самородные металлы, карбиды, силициды и др.). В отечественной и англоязычной литературе термины «сферулы», «глобули», «шарики» используются как синонимы. При этом следует учесть, что термин «глобули» (globule) широко употребляется в микропалеонтологии, в частности, для обозначения репродуктивной структуры харовых водорослей [Толковый..., 1977], а термин «шарики», употребляемый и в настоящей статье, носит несколько сленговый характер. Следует учитывать их морфологическое (афанитовая, концентрически-зональная, радиально-лучистая структуры и их различные сочетания) и геометрическое (от почти идеальных сфер до каплевидных, эллипсоидных и деформированных форм, а также гроздевидных сростков) разнообразие. Поскольку главная особенность этих образований — сферическая или сфероидальная формы, а размер, состав, строение, источник вещества и конкретные механизмы формирования весьма разнообразны, наиболее подходящим для их обозначения является термин «сферулы» (С).

Сферулы являются традиционным объектом естественнонаучных исследований (еще В. И. Вернадский отмечал их значение для генетической минералогии и геохимии). При этом одни исследователи отдавали предпочтение их космическому, другие — земному происхождению. Высказывалось также мнение об их техногенной природе. В свете современных представлений наук о Земле вполне очевидно преимущественно естественное, но весьма многообразное происхождение С. Вместе с тем несомненно определенное единство предпосылок и механизмов их формирования, несмотря на необычайную широту диапазона присутствия С: от метеоритов, кимберлитов и игнимбритов до различных осадочных

формаций. Независимо от принадлежности С к конкретному генетическому типу, они характеризуют метастабильные неравновеснотермодинамические условия и высокие скорости образования. Присутствие С тугоплавких веществ в кимберлитах [Шафрановский, Зинченко, 2010], гидротермальных кварцевых жилах золоторудных месторождений [Новгородова и др., 2003], а также в разнообразных вторичных коллекторах нефти и газа в парагенезе с разнообразными самородно-металлическими частицами [Лукин, 2006, 2009] позволяет рассматривать их как один из важнейших индикаторов условий алмазо-, рудо- и нафтидогенеза.

Сферулы характеризуются разнообразием химического состава и аномальными особенностями минерального вещества. Прежде всего, это разнообразные (алюмо)силикатные, оксидные и металлические стекла. Они встречаются в различных природных средах (осадки Мирового океана, «черные курильщики», фумаролы, кальдерные озера, ледники, снеговой покров и т. д.) и геологических обстановках (разновозрастные осадочные, вулканогенно-осадочные, вулканогенные и магматические формации, различные углеродистые образования, гидротермальные жилы и т. д.). Парадоксальны их парагенетические связи: с одной стороны, с частицами самородных металлов (природных сплавов, интерметаллидов), карбидов, силицидов и других глубинных минеральных фаз, а с другой, с низкотемпературными агрегатами глинистых минералов, цеолитов и др.

По характеру локализации С в природных средах целесообразно различать рассеянное распределение С, обусловленное глобальными факторами (космическая пыль, импактогенез и эксплозивный вулканизм в планетарных масштабах), и их кумулятивные скопления в специфических геологических условиях (трубки взрыва, эксплозивные брекчии, игнимбриды, магматогенные рудные месторождения, гидротермальные жилы, нефтегазоносные коллекторы).

Седиментогенные С. Общеизвестным примером природных минеральных С являются

оолиты. Этот классический объект исследования специалистов по седиментологии, осадочному рудообразованию и генетической минералогии представляет собой сферические минеральные агрегаты концентрически-зонального и радиально-лучистого строения обычно с инородным ядром или сферической полостью в центре. Размеры оолитов варьируют от 0,01 до 1 мм (более крупные оолиты (пизолиты) — до 5 мм и более). Образуются оолиты в результате дискретно-прерывистого процесса кристаллизации растворенного вещества на поверхности твердых частиц или пузырьков газа. Последние обычно флоатируют разнообразные минеральные зерна — центры образования концентрических или радиально-лучистых агрегатов (в данном случае роль газовых пузырьков этим и ограничивается, в отличие от С, прошедших стадию плавления, которые и являются предметом рассмотрения в данной работе). Водная среда оолитообразования характеризуется активной гидродинамикой. Наиболее распространенные седиментогенные карбонатные и сульфатно-карбонатные оолиты образуются в прибрежных зонах морских лагун и соленых озер. Специфической разновидностью оолитов (пизолитов) является «пещерный жемчуг», связанный с каплей гидрокарбонатных вод в подземные водоемы карстовых пустот. Образование оолитов часто сопутствует современному или древнему травертинообразованию. Именно в условиях травертинообразования на террасах (травертино-террасовый тип оолитов) наиболее ярко проявляются закономерности и механизмы оолитообразования. Детальное исследование этого типа оолитов [Юшкин, 2009] позволило установить связь оолитообразования с весьма интенсивными сезонными, суточными, почасовыми колебаниями химического состава, температуры, pH, Pco₂ и других параметров травертинообразующих растворов. Разумеется, оолиты (а тем более пизолиты) кардинально отличаются механизмом формирования от микросферул и лишь в первом приближении могут рассматриваться как модель глобулярного минералообразования, которая демонстрирует главное общее условие: мегастабильный гидродинамический и физико-химический режим, большие (негеологические) скорости минералообразования. Сами же конкретные механизмы и характерные времена формирования С различного типа варьируют в очень широких пределах. Для микронных С, сложенных металлическими, силикатно- и кремнеземно-стеклянными,

стекло-углеродистыми фазами, они совершенно иные, чем при оолитообразовании. Однако механизмы оолитообразования свойственны и некоторым эндогенным микросферулам. Это относится к сульфидным С гидротермальных источников и кальдерных озер областей активного вулканизма и «черным курильщикам» океанических рифтов. Ярким примером в этом отношении являются (ди)сульфидные С Двухюрточной гидротермальной системы (Центральная Камчатка), включающей ряд термальных источников, при взаимодействии которых с вулканическими породами образуются разнообразные минералы и полиминеральные агрегаты с аномально высокими концентрациями ртути, мышьяка и сурьмы [Андреева и др., 2008]. В грифонах, котлах и термальных ручьях наблюдается образование разнообразных марказит-пиритовых глобулей концентрически-зонального строения, обусловленного чередованием микрозон, в различной мере обогащенных Hg—As—Sb (рис. 1).

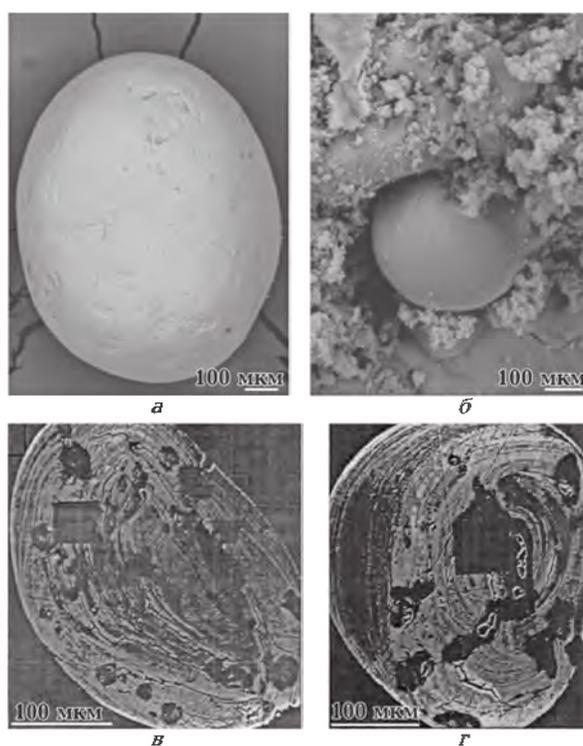


Рис. 1. Микроморфология и особенности строения сульфидных глобулей Двухюрточной гидротермальной системы (Центральная Камчатка): а — котел; б — гидротермальный ручей; в, г — концентрически зональное строение, обусловленное чередованием микрозон различных оттенков (от темного до яркого) за счет обогащения Hg—As—Sb. Сканирующий электронный микроскоп Квикскан с рентгеноспектральным анализатором Камебакс [Андреева и др., 2008].

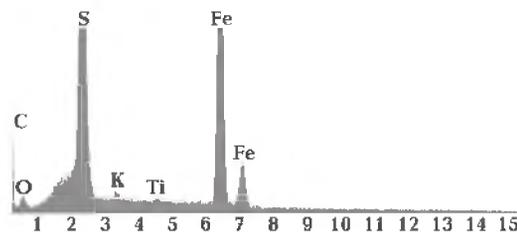
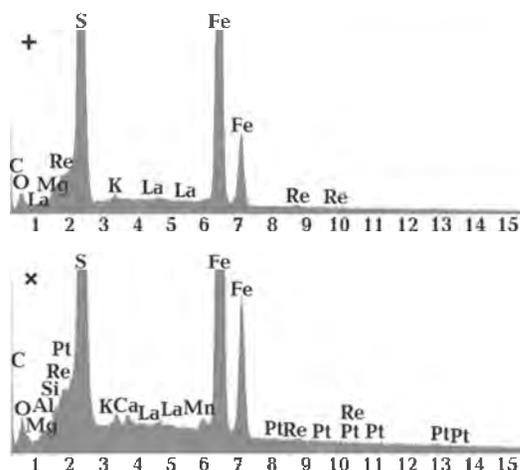
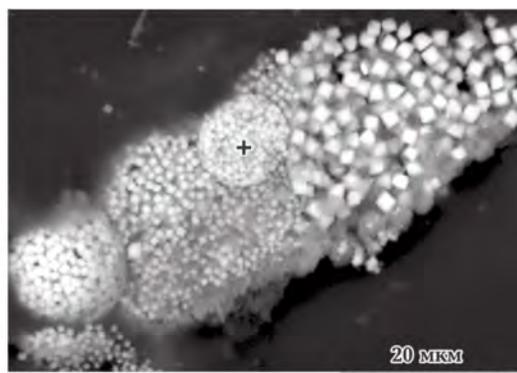
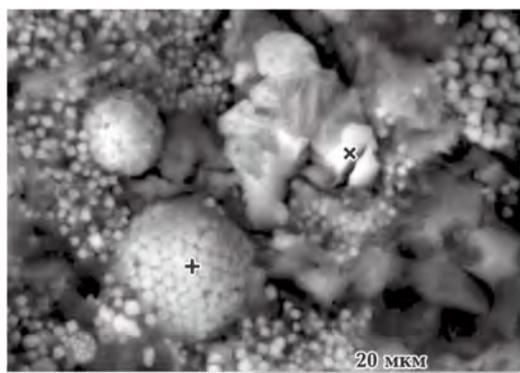


Рис. 2. Фрамбонды и другие формы Fe-(ди)сульфидной минерализации (троилит и пирит с высоким содержанием Re, Mo, La, Pt) в ТППВ по стилолитизированной трещине естественного флюидоразрыва во вторичном коллекторе-метасоматите (на кварцево-песчаном субстрате). ДДВ, Свиридовское газоконденсатное месторождение, скв. 5, 5830—5842. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) [Лукин и др., 2007].

Специфической разновидностью (точнее генетическим типом) микросферул являются *фрамбонды* — сферические агрегаты плотноупакованных микрокристаллов размером 1—10 мкм (иногда до 50 мкм) [Лукин и др., 2007]. Состав их преимущественно дисульфидно-железистый (обычно пирит, а также троилит, мельниковит и др.), иногда магнетитовый, гематитовый или лимонитовый (псевдоморфозы по пириту). Изредка встречаются фрамбонды, сложенные сульфидами других металлов (Cu, Pb, Zn), а также самородным железом. Это основная форма пиритизации черных сланцев (black shales) в широком (докембрий — кайнозой) возрастном диапазоне, аналогами которых являются эвксиниты с микробиогенным H₂S-заражением. В то же время они отмечены в эндогенных сульфидно-рудных месторождениях с метаколлоидными структурами, в фумаролах, кимберлитах, шунгитах. Фрамбондальный пирит (в виде рассеянных микросферул и их морфологически весьма разнообразных агрегатов) — неперемный атрибут инъекционных выделений темноцветного пелитоморфного полиминерального вещества (ТППВ) и шунгитов [Лукин, 2000, 2005; Лукин и др., 2007].

Таким образом, наряду с явно микробиогенными фрамбондами черных сланцев и их современных аналогов (включая эксгалационные процессы, в частности «черные курильщики») можно говорить и о несомненно abiогенных фрамбондах. Так, в ТППВ присутствие оруденелых бактерий исключено, хотя здесь распространены биоподобные нано- и микроформы. Однако и микробиогенные, и abiогенные фрамбонды образуются в условиях резко выраженного неравновесно-термодинамического режима, импульсного поступления H₂S (при обилии двухвалентного железа в минералообразующей среде) и высоких темпов минералообразования. Особенно ярко это проявляется в неоднократно упоминавшихся инъекциях ТППВ, которые характеризуются обилием фрамбондального FeS₂ (рис. 2), и где было обнаружено фрамбондальное самородное железо (рис. 3)¹. Морфологическое и минеральное разнообразие фрамбон-

¹ Электронная микроскопия (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) выполнялась в лаборатории ЧО УкрГГРИ И.И. Самойленко и И.М. Райским под руководством автора.

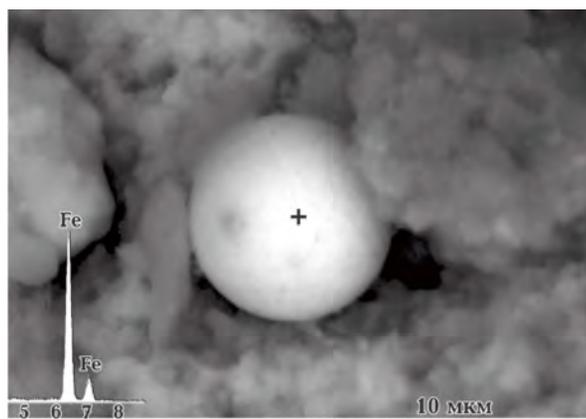


Рис. 3. Сферулы, образованные фрамбоидальным (с высокой степенью агрегированности кристаллов) самородным железом в поре вторичного коллектора-метасоматита (на кварцево-песчаном субстрате). ДДВ, Комышнянское газоконденсатное месторождение, скв. 12, 5531—541. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгено-спектральным зондом) [Лукин и др., 2007].

дов в ТППВ, парагенез их с различными термодинамически несовместимыми полиморфами углерода (графит, шунгит, аморфный углерод, фуллерит, лонсдейлит, фуллерены, возможно наноалмазы) и дисульфидов железа (наряду с пиритом, мельниковит — гельпирит — грейгит, марказит), а также частицами самородных металлов, карбидов и силицидов [Лукин, 2000, 2006, 2009] позволяет предположить связь фрамбоидообразования в ТППВ (и шунгитах) с разнообразными явлениями, сопутствующими восходящей миграции глубинных флюидов и их взрывному внедрению (с флюидоразрывом и дроблением вмещающих пород) в различные породы. Возможно, основную роль в фрамбоидообразовании здесь играло непосредственное взаимодействие железа с сероводородом при вскипании (с образованием FeS и FeS_2) подобно тому, как это имеет место в алмазоносных пирокластитах Северного Урала, образовавшихся при взрывных внедрениях предельно обогащенного железом и серой расплава-субстрата, при быстром охлаждении которого кристаллизовались уральские алмазы [Махлаев, Голубева, 2007].

Сферулы космического происхождения.

Количество космической пыли, ежегодно выпадающей на поверхность Земли, по разным оценкам составляет от 2 до 6 миллионов тонн. Основная часть ее представлена сферическими и сфероидальными частицами стекол различного состава, а также магнитными самородно- и оксидожелезными (иоцит, магнетит) ша-

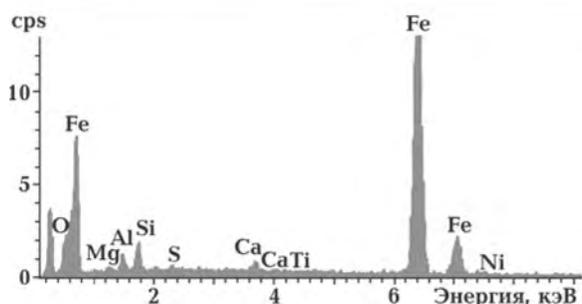


Рис. 4. Самородно-железные С в лунном реголите и рентгеновский спектр одной из них. «Луна-16» [Мохов и др., 2007].

риками (десятки — сотни мкм). При общности механизмов образования (суперскоростная закалка каплей расплавленного вещества) они характеризуются разнообразием источников (метеориты, земные и космические импактиты, земные и космические игнимбриты и т. п.).

Шарики (микро- и наносферулы) самородного железа и силикатного стекла широко распространены на Луне и, прежде всего, в реголите, который дает наиболее полное представление о минеральном разнообразии лунных грунтов [Мохов и др., 2007]. Среди самородно-металлических С, тяготеющих к наиболее тонким фракциям реголита, наряду с преобладающим железом (с разнообразными примесями) (рис. 4), установлено присутствие (но в аксессуарных количествах) других металлов: алюминия, цинка, рения, олова, золота, серебра, свинца, молибдена, вольфрама, сурьмы, церия (рис. 5). Широко распространены разнообразные сплавы, в том числе и пока не установленные на Земле (например, сплав железа и олова Fe_3Sn). Однако для сплавов и интерметаллидов, в отличие от самородных металлов (включая пока не известные в земных объектах молибден и церий), С менее характерны. Концентрации частиц самородных металлов (и, в частности, микросферул)

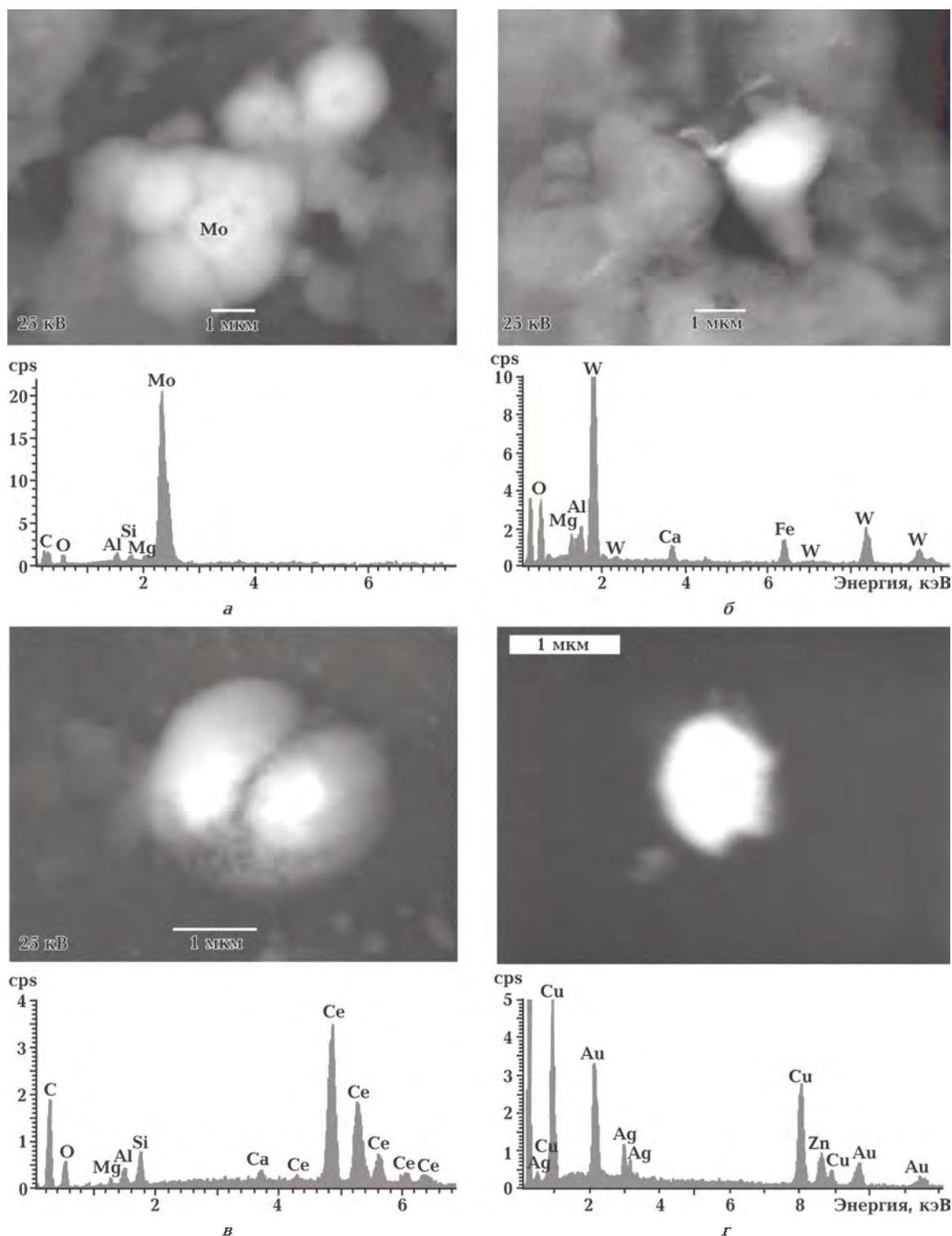


Рис. 5. Сферулы различного состава: *а* — самородный молибден, *б* — самородный вольфрам, *в* — самородный церий, *г* — цинкистая медь (с примесью золота и серебра). «Луна-16» [Мохов и др., 2007].

в лунном реголите существенно выше, чем в большинстве известных земных объектов. Это связано со специфическими условиями и механизмами минералообразования. Многообразие минерального состава лунных грунтов

и, прежде всего, полимиктовый характер реголита — дисперсно-кластического (с размерностью широкого диапазона: от преобладающих алевритовых и песчаных до тонкопелитовых частиц) слоя переменной толщины, «покры-

вающего всю поверхность Луны» [Мохов и др., 2007, с. 3], свидетельствует об упрощенности традиционных представлений о том, что поверхность Луны, в отличие от Земли, формировалась исключительно за счет экзогенных факторов, связанных с падением крупных метеоритов. Следует подчеркнуть отсутствие принципиальных различий Земли и Луны по набору самородных металлов, природных сплавов и интерметаллидов. Их земной перечень на протяжении последних 30 лет (после открытия в различных земных объектах самородного алюминия, природной латуни и др.) неуклонно расширялся, включая открытые уже в XXI в. самородные рений, вольфрам и др. Лунный реголит от изученных в указанном отношении земных объектов отличается прежде всего морфологическим разнообразием самородно-металлических частиц и их высокой концентрацией, что в первую очередь относится к железным и силикатно-стеклянным микросферам. Самородное железо на Луне, как и на Земле, имеет различный генезис. Здесь установлено как чисто метеоритное, так и первичное лунное (т.е. образовавшееся при нормальной кристаллизации лунных пород) железо. Наряду с этим здесь широко распространены его частицы и агрегаты, связанные с импактными процессами: конденсацией из импактных газов, выделением Fe при импактном разрушении лунных минералов и т.п. [Мохов и др., 2007].

Камасит — низкотемпературная разновидность самородного железа (α -Fe или α -Fe, Ni) на Луне — встречается преимущественно в виде «шариков и капель либо в тесном участии с троилитом и когенимом ($\text{Fe, Ni}_3\text{C}$, либо в стекле в виде микросферул, кубиков и пластинок» [Мохов и др., 2007, с. 13]. Частая ассоциация камасита с троилитом свидетельствует о его образовании из насыщенного железом сульфидного расплава — продукта процессов ликвации железо-сульфидно-силикатных магматических расплавов. Интенсивность ликвационных процессов, ассоциация шариков камасита с другими формами его частиц, включая дендриты, обусловлены непосредственным контактом расплавов как эндогенно-магматической, так и импактной природы с космическим вакуумом (вакуумная дегазация).

Тэзит — высокотемпературная модификация самородного железа (γ -Fe или γ -Fe, Ni) наряду с аваруитом ($\text{NiFe} — \text{Ni}_3\text{Fe}$) широко распространен в лунных базальтах обычно в виде включений в оливине и в периферических ча-

стях стеклянных сферолитов [Фрондел, 1978]. Присутствие, наряду с однофазными, двухфазных ($\alpha+\gamma$) железных частиц [Фрондел, 1978; Мохов и др., 2007] свидетельствует о быстрых сбросах давлений и температур. Впрочем, этот фактор на поверхности Луны универсален. С ним связано само формирование непрерывного реголитового слоя. С этой точки зрения лунный реголит является общей моделью формирования С. Брызги расплавов, фумарольные эксгалаты и другие металлоносные газовые потоки благодаря огромному термобарическому градиенту при выходе в открытый космос обуславливают аномально высокую насыщенность «лунной пыли» металлическими (прежде всего железными) и силикатно-стеклянными С.

К специфическому космоземному генетическому типу С, в частности, относятся микросферулы переходных слоев между некоторыми системами, границы которых отмечены импактными событиями глобального значения [Гуров, Гожик, 2006]. В первую очередь, это касается границы мела и палеогена, которая, благодаря открытию Л. Альварецом иридиевой аномалии, связанной с известным импактным событием (образование кратера Чиксулуб вследствие столкновения Земли с астероидом или кометой), стала своего рода эталоном связи хроностратиграфического рубежа с космическими факторами. Открытие на северо-востоке Мексики четырех слоев со С в верхнемаастрихтских пелагических мергелях (самый древний из них залегает на 10 м ниже иридиевой аномалии на границе К — Р) свидетельствует о более сложном «сценарии» событий на этом хроностратиграфическом рубеже [Keller et al., 2002, p. 145]. Стеклянные С на границе К — Р в Центральной Америке и Карибском регионе в целом рассматриваются как застывшие капли — брызги расплавленных пород мишени указанного импактного кратера, что подтверждается подобием их химического состава вскрытым бурением плавным породам Чиксулуба с изотопной датировкой $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ [Izett et al., 1990 и др.]. По-видимому, наряду с основным импактным событием 65 млн лет назад (возраст стеклянных С несколько старше — 65,3 млн лет) произошел и другой второстепенный импактный эпизод (самый древний слой С на 10 м ниже иридиевой аномалии, вышележащие три сферуловых слоя, согласно [Keller et al., 2002] — продукты переотложения), что подтверждается существенными изменениями в составе фауны планктонных фораминифер в позднем ма-

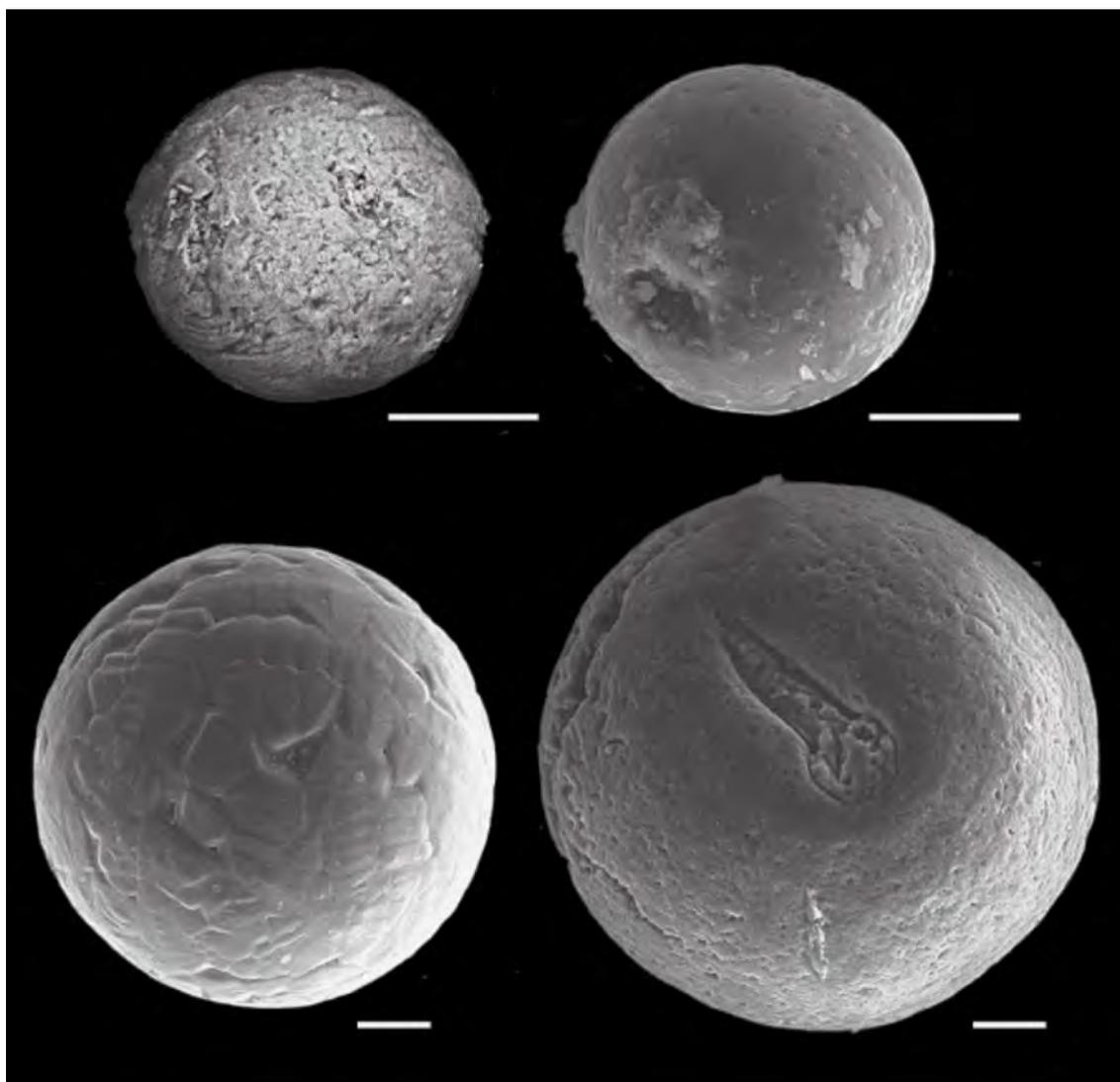


Рис. 6. Высокотитанистые и безтитановые железные С из пограничных пермо-триасовых отложений Московской синеклизы. Обнажение в бассейне рек Северная Двина и Ветлуга (по данным электронной микроскопии, длина масштабной линейки 20 мкм) [Арефьев, Шкурский, 2012].

астрихте (65,3 млн лет). Впрочем, массовое вымирание планктонных фораминифер началось раньше (65,5—65,4 млн лет) и, скорее всего, обусловлено Деканским трапповым вулканизмом [Abramovich et al., 1998]. Или же приходится, вслед за [Keller et al., 2002], допускать возможность другого крупного импактного события за 300 тыс. лет до Чиксулуба (соответствующий ему кратер либо пока не найден, либо совпал с основным кратером, что маловероятно).

Сферулы существенно иного состава обнаружены недавно в пограничных пермотриасовых отложениях Московской синеклизы. Эти данные установлены в различных районах этой обширной синеклизы (обнажения в бассейнах рр. Северная Двина и Ветлуга). При просмотре тяжелой фракции красноцветных пермотриа-

совых терригенных пород были обнаружены [Арефьев, Шкурский, 2012, с. 3] «сферулы идеальной формы диаметром порядка несколько десятков мкм» (рис. 6). Размер изученных С колеблется в пределах 50—130 мкм. Поверхность их обычно гладкая, иногда бугорчатая, ноздреватая или полигонально-черепитчатая. На некоторых С отмечены крупные выемки-ямки, что, по мнению автора настоящей статьи, возможно, связано с отделением дочерних С (см. ниже). Они сложены различными формами оксида железа, обычно с примесью титана (минеральный состав: ильменит, ульвошпинель, титаномагнетит, гемоильменит, а также железистый рутил и др.). «Идеальная шарообразная форма и преимущественно железный состав С заставляют предполагать их кос-

мическое происхождение и интерпретировать как результат застывания расплавленного в атмосфере Земли вещества метеоритов, однако присутствие Ti и других примесей при полном отсутствии никеля не дает такой уверенности» [Арефьев, Шкурский, 2012, с. 3]. Далее авторы отмечают, что несколько изученных С, состав которых близок к магнетиту, содержат много Са, Si, Na, К и, во-видимому, представляют собой «стекло или что-нибудь гомогенизированное, прошедшее через плавление». Авторы не дают внятного ответа на вопрос о природе С, но, анализируя их данные, можно прийти к выводу, что изученные ими С связаны с прошедшим через плавление веществом как метеоритов, так и пород мишени импактных кратеров. Впрочем, вполне можно также предполагать их связь с пароксизмами траппового магматизма Сибирской платформы, глобальным разносом вулканической пыли и застывавших в воздухе брызг вулканических расплавов основного состава и синхронных им эксплозивных игнибритовых извержений в различных регионах (см. ниже).

Сферические (глобулярные) образования, как известно, являются характерным атрибутом метеоритов, в первую очередь хондритов. Их характерная черта — иерархичность. Прежде всего, это сами хондры («зерна») — округлые (сферические, эллипсоидные) образования С размером 0,1—3,5 мм (преимущественно 0,5—1,0), которые служат главным структурным элементом 90 % метеоритов — хондритов [Хондры, 1978]. Согласно общепринятой точке зрения, это достаточно быстро (для образования сферической или сфероидной формы) затвердевшие капли рудно-силикатного расплава. Состоят хондры из бронзита, оливина, а также анортита и стекла в различных соотношениях (от существенно оливиновых до поликомпонентных симплектитов). Рудные компоненты хондр представлены магнетитом, ильменитом, самородным железом, троилитом. В хондровой матрице различного состава присутствуют микросферулы (шарики) никеля, никелистого железа, тэнита (рис. 7). На поверхности хондр часто присутствуют силикатные шарики (рис. 8). Металлические и силикатные шарики в метеоритах имеют ликвационную и эксплозивную («брызги расплава») [Семененко и др., 1987, с. 121] природу. Как и в других природных средах, это индикаторы термодинамически неравновесных (ликвация, быстрое охлаждение капель расплава, кавитация и т.д.) процессов. Наблюдается взаимосвязь мине-

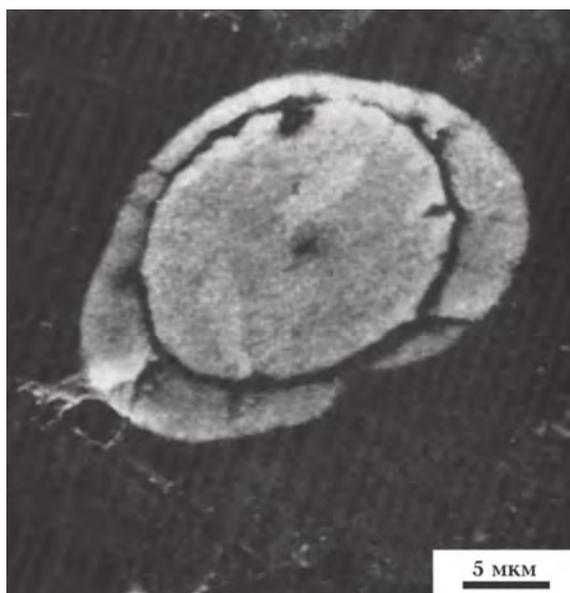


Рис. 7. Шарик камасита с каемкой троилита в хондре (хондрит Крымка; под электронным микроскопом) [Семененко и др., 1987].

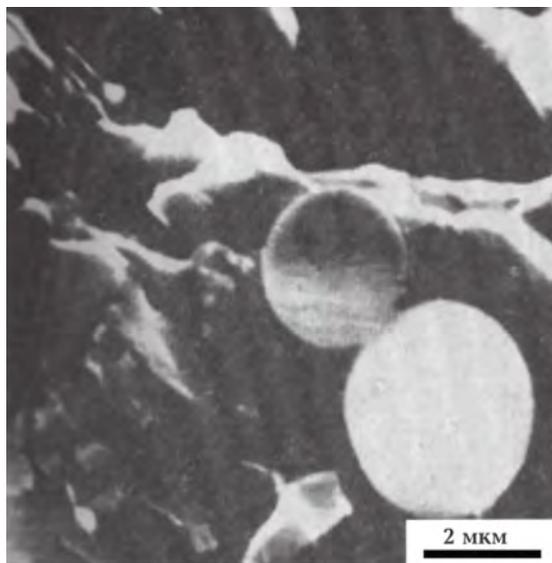


Рис. 8. Шарики предположительно силикатного состава, налипшие на поверхности хондры (метеорит Александровский Хутор, под электронным микроскопом) [Семененко и др., 1987].

рального состава хондр, их формы и морфологии [Семененко и др., 1987]. Так, существенно стеклянные хондры обычно представляют собой шарики, оливиновые хондры чаще относятся к колосниковому типу, пироксен характерен для эксцентрически-лучистого типа и т. п. Все это свидетельствует о связи хондр с процессами ликвации поликомпонентного расплава и его диспергирования (пудлеризации,

разбрызгивания). В связи с этим особый интерес представляют тектиты, состоящие из силикатного стекла с самородно-металлическими (Fe) хондрами. Согласно работам [Изох, Ле Дых Ан, 1983; Семенов и др., 1987], стекло тектитов характеризуется тонкой (более 1 мкм) пористостью с очень низким (менее 10^{-3} атм.) внутривулкановым давлением (содержание водорода в газовой фазе 35—41 об. %). Это, наряду с особенностями петрохимии тектитов (высокое содержание SiO_2 (72—79 %) в тектитовом стекле, его недонасыщенность щелочами, обогащение Ti, Cr, Ni, Mg, Fe, Ca и другие признаки сходства космических тектитов с земными игнимбритами), послужило основанием для разработки наиболее обоснованной концепции происхождения этих загадочных образований. Согласно [Изох, Ле Дых Ан, 1983], присутствие тектитов на Земле связано с кометной транспортировкой продуктов взрывного вулканизма в космический вакуум на одном из спутников планет-гигантов Солнечной системы (реальность такого внеземного вулканизма подтверждена, в частности, на одном из спутников Юпитера).

Сферулы взрывно-вулканического генезиса. Прежде всего подчеркнем сходство с теклитами земных игнимбритов, для которых характерны силикатно-металлические С, представляющие типичные ликвидационные хондры. Именно они являются наиболее важным индикатором весьма специфического флюидного режима игнимбритообразующих расплавов. Как известно, игнимбриты (спекшиеся в различной степени туфы — отложения палящих туч и пепловых потоков) связаны с катастрофическими взрывными извержениями, в результате которых глубинные восстановленные расплавы диспергируются, выпадая в виде «огненного дождя» (буквальное значение термина «игнимбрит», введенного П. Маршаллом в 1935 г.). По данным детального изучения магматических образований Якутинской плиоцен-четвертичной вулканотектонической структуры (Приморье) установлен ряд новых закономерностей игнимбритообразования — процесса, значение которого, как отмечалось, не ограничивается земными условиями [Гребенников и др., 2012].

Данная структура представляет собой крупную (около 30 км в поперечнике, глубина погружения фундамента до 2,5 км) вулканотектоническую депрессию, ограниченную системой прямолинейных и дуговых крутопадающих разломов, к которым приурочены

дайки риолит-порфиров [Гребенников и др., 2012]. В ее разрезе выделяется пять пачек игнимбритов и в различной степени спекшихся риолитовых туфов, а также субвулканические фации. Последние представлены, в частности, зональными экструзивными куполами со сферолитово-риолитовыми «ядрами» и вулканическими стеклами по периферии. На более низких гипсометрических уровнях этой вулканотектонической депрессии они переходят в субвулканические гранит-порфиры. Состав всех магматических пород в целом «приближается к среднему составу риолита по Р. Дэли» [Гребенников и др., 2012, с. 6]. Однако это «усреднение» петрологически малоинформативно, поскольку по данным тех же авторов выделяются пачки «кислых» и «основных» игнимбритов. К этому следует добавить общую недонасыщенность их щелочами (появление нормативного корунда) при существенных колебаниях соотношения калия и натрия в разных пачках. Все это, по мнению автора настоящей статьи, позволяет предполагать суперглубинный (возможно, ниже-, среднемантийный) источник расплавов. Установлено, что исходные магмы игнимбритов при их кислом и ультракислом составе являются предельно восстановленными (низкая степень окисленности вулканических стекол, отсутствие магнетита при обилии ильменита, крайне железистые составы пироксенов и оливинов, а главное — упоминавшиеся силикатно-металлические глобулы — ликвидационные хондры) (рис. 9). Именно их частичное интенсивное окисление при взрывных выбросах — один из факторов аномально высокого разогрева пеплового материала и возникновения феноменов «палящих туч» и «огненного дождя». В данном случае земное эндогенное происхождение этих силикатно-металлических С не вызывает сомнений. Это подтверждается также находками магнитных С в субвертикальных каналах жерл кислых (дацитовых) лавобрекчий палеовулканов Таром (Северо-Западный Иран), в вулканиках Курил и Южной Камчатки, орогенных вулканиках Южного Сихотэ-Алиня [Сандиминова и др., 2003] и др. Количество С и их морфологические особенности в различных вулканиках Якут-горы варьируют в широких пределах. Наибольшее их содержание отмечено в экструзивных сферолитовых туфах, которые, судя по минералого-петрографическим, петрохимическим и геохимическим особенностям, характеризуются максимальными перепадами температур и давлений при взрывных извержениях.

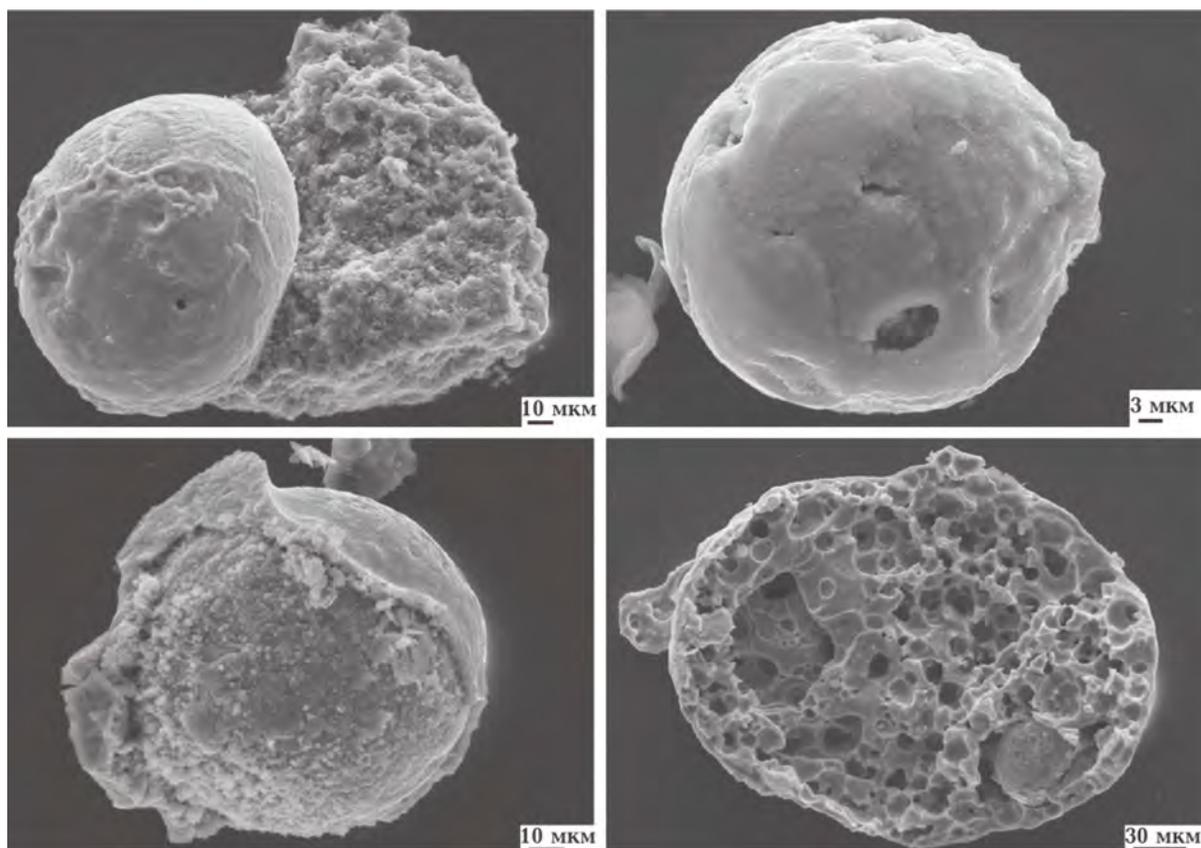


Рис. 9. Морфология и внутреннее строение магнитных С в игнимбритах Якутинской вулcano-тектонической структуры [Гребенников и др., 2012].

Охарактеризованные в работе [Гребенников и др., 2012] С представляют собой шарики (размером 0,1—0,2 мм) с глянцевой поверхностью, с тонкой, в той или иной мере нарушенной оболочкой и пористым ядром (рис. 10). Эти ядра сложены симплектитом кварца, стекла, а также рудных минералов, характеризуются наличием одной или нескольких пор-пустот и металлической «капли» (см. рис. 9). Последние представлены самородным железом с примесью никеля (характерно для гомогенных «капель») или марганца (гетерогенные «капли»). Ликвационный характер игнимбритовых хондр вполне очевиден. Однако саму причину возникновения жидкостной несмесимости и появление в существенно силикатном расплаве металлических «капель» можно трактовать по-разному. В работе [Гребенников и др., 2012] образование двойных силикатно-металлических хондр связывается (вслед за Е. Реддером, 1951) с процессом металлизации силикатного расплава под влиянием восстановленных газов (H_2 , CH_4). С метаново-водородной продувкой можно связывать и само возникновение рас-

плавных очагов в твердой мантии [Лукин, 2006, 2009].

Данные по составу и закономерностям распространения С, полученные на протяжении последнего десятилетия, свидетельствуют о недооценке роли эксплозивного вулканизма как фактора их генезиса и распространения. Изучение любой минипробы типичного спекшегося туфа демонстрирует разнообразие минерального состава и морфологии С.

В работе [Сандимирова и др., 2003] на достаточно представительном фактическом материале показана генетическая связь С с вулканизмом по данным изучения олигоцен-четвертичных отложений Курильских островов и Камчатки. С были выделены из протолоккерны и шлама при изучении многочисленных геотермальных скважин, пробуренных на склонах вулканов Баранского (о-в Итуруп), Эбеко (о-в Парамушир), Мутновском и Паратунском геотермальных месторождений (Южная Камчатка) и др. При частоте опробования пород 10—50 м (средний вес пробы 0,5—1 кг) установлено повсеместное присутствие в раз-

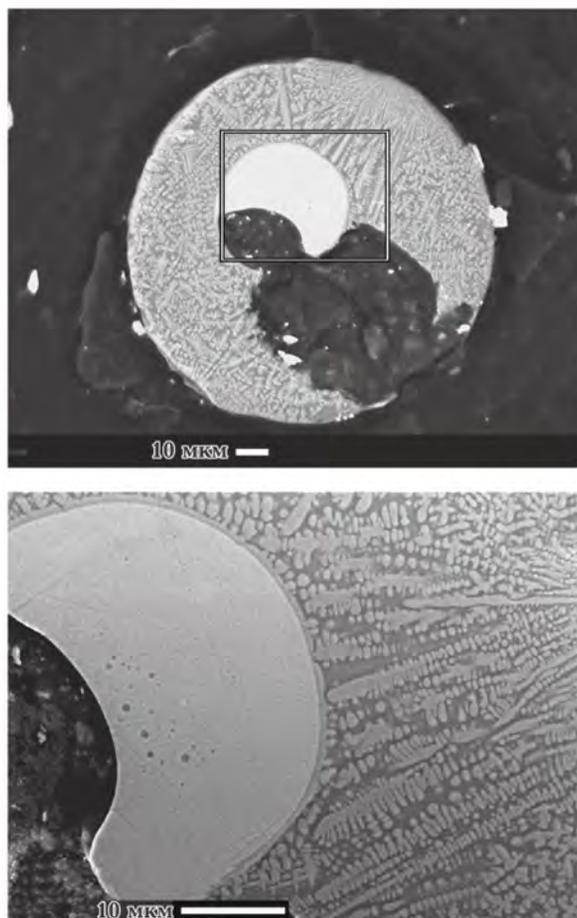


Рис. 10. Сферулы, состоящие из силикатного стекла и металлического ядра («капля» самородного железа) в игнимбритах Якутинской вулcano-тектонической структуры Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса (Приморье) [Гребенников и др., 2012].

личной степени магнитных С диаметром менее 1 мм, чаще всего черного или стально-серого цвета, состоящих из самородного железа, иоцита, магнетита, гематита, Ti-Mn-стекла. Отмечено их большое сходство с «закаленными частицами взрывных структур щитов и платформ» [Сандиминова и др., 2003, с. 140]. Сопутствующие минералы представлены графитом, муассанитом, корундом, рутилом, карбидами, самородными металлами (Fe, Zn, Cu, Pb, Ag) и природными сплавами (Cu-Zn, Cu-Pb-Sn, Zn-Cu-Pb-Sn). С одной стороны, наблюдается повсеместность распространения С в изученных вулканогенных отложениях, а с другой, — их резкие количественные колебания (от 1—5 до сотен—первых тысяч С в одной пробе) и закономерная цикличность распределения (слои с резко повышенным содержанием С соответствуют фазам вулканической активности).

Как это было установлено ранее для осадков Тихого океана [Штеренберг, Воронин, 1994], при приближении к центрам извержения количество С возрастает [Сандиминова и др., 2003].

Особенности состава, распределения и парагенетических ассоциаций вулканогенных С свидетельствуют об их образовании на разных этапах эволюции вулканических флюидно-магматических систем. К наиболее ранним относятся С самородного железа (вследствие диффузионного окисления оно затем замещается иоцитом² и магнетитом, которые, по мнению указанных исследователей, образуются еще до внутрикамерного периода эволюции расплава в результате ликвиационного обособления капель расплавленного железа от силикатной матрицы в мантийных магматических очагах). Затем, по мере подъема магмы, эти капли захватываются различными силикатными минералами (пироксенами, плагиоклазами и др.). Железные С, приросшие к стенкам пустот (газовых полостей) основных, средних и кислых эффузивов, связаны с дальнейшей эволюцией вулканизма. Присутствие С (в ассоциации с разнообразными по форме частицами Fe, Zn, Al и Cu) в свежих пеплах андезитовых вулканов Камчатки (Шивелуч, Карымский) позволяет предполагать возникновение С в потоке газовых струй, в том числе и вследствие электрических разрядов (молний) в пепловых тучах. Наибольший «выход» С, по-видимому, «связан с развитием флюидно-магматической системы на позднемагматическом и постмагматическом этапах» [Сандиминова и др., 2003, с. 140].

В этом же контексте следует рассматривать недавние исследования С [Бекеша та ин., 2011; Яценко и др., 2011], обнаруженных в разновозрастных вулканогенно-осадочных формациях и взрывных структурах Украины, а также алмазонасных кимберлитах Якутии и Архангельской области (рис. 11). Сферулы (в ассоциации со стекловатыми и рудными шлакоподобными частицами) были обнаружены «в взрывно-кластических фациях взрывных структур Украинского щита (лампроитовая трубка «Мрія» в Приазовье, Ровненская структура Кировоградского блока), взрывных структурах Кировоградско-Смелянского поля» и др. [Бекеша та ин., 2011, с. 86]. Кроме того, указанными авторами были изучены С,

² Иоцит FeO, как и самородное железо, характеризуется решеткой типа NaCl и замещает его на I этапе окисления.

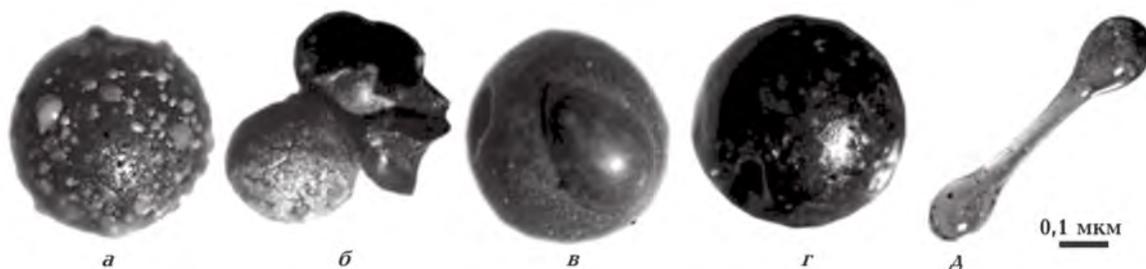


Рис. 11. Микросферы флюидизатно-эксплозивного происхождения: *a* — рудная С с каплями стекла на поверхности (эксплозивные структуры Кировоградско-Смеянского поля); *б* — ядро из самородного железа с фрагментом стеклянной оболочки (Якутия, нижняя юра, р. Нижняя Куанапка); *в* — силикатная С из высокотитанистого стекла (трубка «Мрія», Приазовье); *г* — С из непрозрачного стекла (трубка им. Карпинского, Архангельская обл.); *д* — гантелеобразная С из высококальциевого стекла (флюидизатно-эксплозивные отложения, Изяславский р-н, Украина) [Яценко и др., 2011].

обнаруженные в туфоидных и вулканогенно-осадочных отложениях Волини, Предкарпатья, Карпат и Крыма в широком возрастном диапазоне. По данным микрозондовых исследований были выделены рудные (состоят из магнетита, вюстита, троилита и сульфида Mn, могут содержать ядро самородного железа) и силикатные³ С. В то же время все С, найденные в Украине (включая современный аллювий Днестра и Южного Буга, шлиховые пробы из зон активного тектогенеза, различные техногенные материалы — шлам газовой, термидной и электросварки, угольный шлам), авторы подразделяют на две большие группы.

Сферы первой группы характеризуются простым строением, состоят из однородного вещества с четким разделением на силикатную и рудную фазы.

Для С второй группы характерно сложное строение и переменный химический состав. Они часто содержат оплавленные зерна различных минералов. Рудные и силикатные фазы часто присутствуют в виде тонкой смеси. Авторы относят С первой группы к природным, а второй — к техногенным образованиям. Указанные критерии позволяют однозначно рассматривать С, описанные в приведенных работах, как природные.

Силикатные стекла С первой группы, согласно работе [Бекеша та ін., 2011], подразделяются на два типа: высококальциевые и высокотитанистые, что, по мнению авторов, свидетельствует об эндогенном генезисе С. Связь генезиса С с глубинными флюидами подтверждается данными анализа флюидной

составляющей С первого типа из взрывных структур. Установлено, что степень восстановления флюида благодаря высокому содержанию водорода и метана по сравнению с CO₂ выше, чем в алмазах наиболее глубинного генезиса [Бекеша та ін., 2011].

К эксплозивно-вулканическому типу относятся и С в *гераклитах* — шлакоподобных включениях в мелководно-морских миоценовых известняках, мергелях и глинах на юго-западе Крыма (Гераклейский полуостров). Они представляют собой пароксизмально-эксплозивные выбросы глубинной существенно карбонативной, но еще более специфичной по петрохимическим особенностям магмы [Лукин и др., 2006]. Гераклиты могут рассматриваться как особая разновидность илгнмбритов (отложениях палящих гуч), в которых черты спекшихся шлакообразных туфов выражены в максимальной степени (безводность, присутствие карбида кальция [Лукин, 2007], разнообразие структур спекания и т. п.). Как и другие типичные пригожиниты (ТППВ, шунгитсодержащие породы, кимберлиты, вторичные коллекторы метасоматиты нефти и газа в кристаллических породах и т. п.), они характеризуются резко выраженной гермодинамически неравновесной минеральной и парадоксальной геохимической ассоциацией [Лукин и др., 2006]. При преобладании (80—90 %) кальцита в составе гераклитов установлено свыше 30 минералов (сидерит, доломит, кварц, рутил, циркон, анальцит, полевые шпаты, пирит, разнообразные сульфиды, самородные металлы, карбиды, графит, шунгит, антракосолит и др.), включая термодинамически несовместимые фазы. Геохимия гераклитов характеризуется широким набором сидеро-, халько-, литофильных, а также атмо- и биофильных элементов (в соответствии с классификацией В. М. Гольдшмидта), существенно

³ Авторы [Бекеша та ін., 2011] именно их называют стеклянными, но в стеклообразном состоянии может частично или полностью находиться не только силикатное, но также самородно-металлическое, оксидное и сульфидное вещество С.

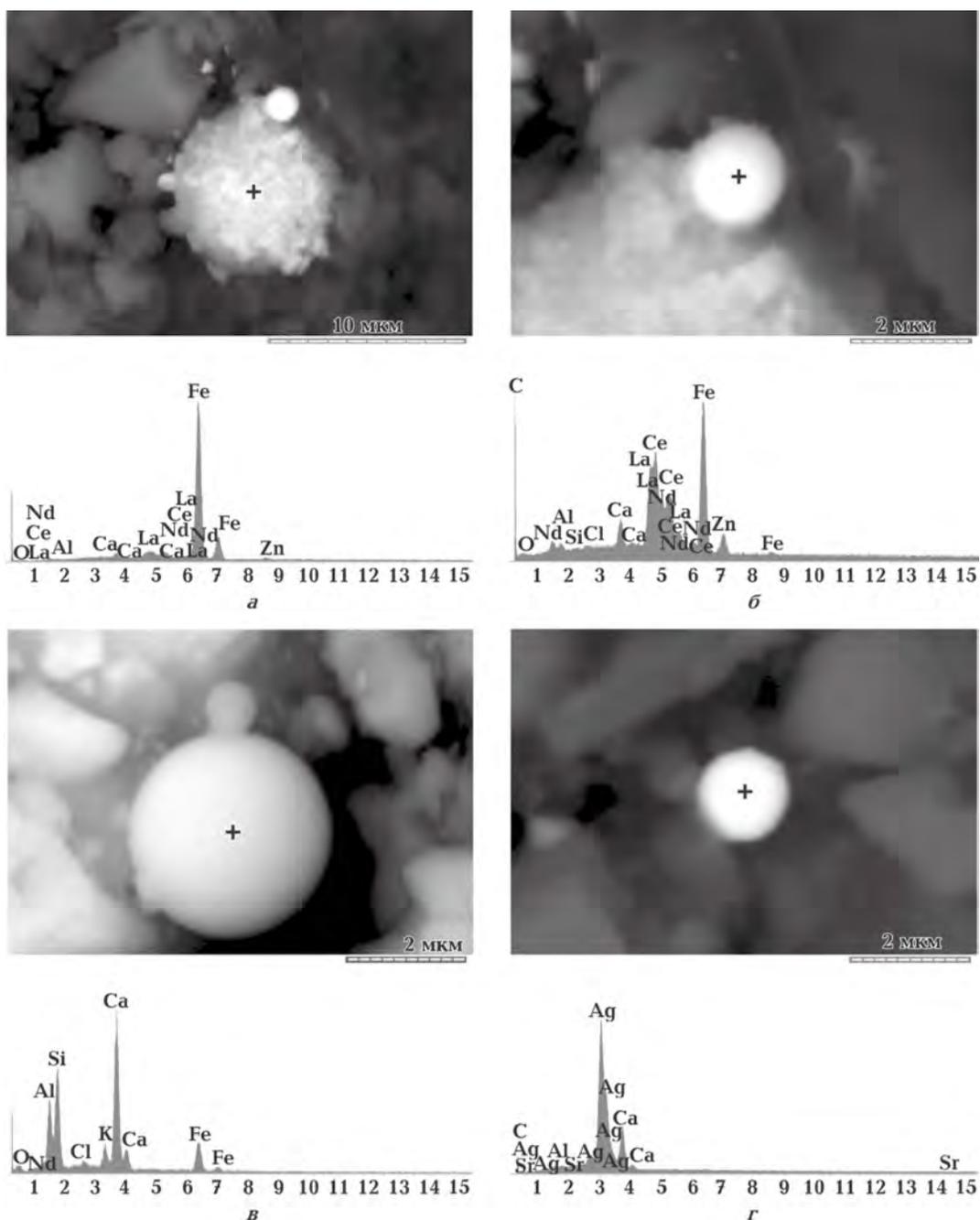


Рис. 12. Сферулы в гераклитах: *а, б* — самородно-железные С (с примесями РЗЭ) с дочерними С; *в* — Са-алюмосиликатно-стеклянная С; *г* — С самородного серебра. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

различных по атомным и ионным радиусам, энергиям образования оксидов, сульфидов и т.д. При этом наблюдается сочетание аномально высоких концентраций РЗЭ, бора, золота, платиноидов, титана, циркона, бария, цинка, ниобия, хлора, фтора и др. Как и в других пригожинитах [Лукин, 2000], в гераклитах отмечены признаки полиморфизма углерода (графит, шунгит, стеклоуглерод, признаки присутствия

наноалмазов, карбонадо, лонсдейлита), дисульфидов железа (пирит, мельниковит, марказит), кремнезема (кварц, кристобалит, коэсит и др.). В структурном отношении эти неравномерно пористые шлакообразные породы характеризуются сочетанием пластинчатых, гранулярных, нитевидных (усовидных), глобулярных форм. Среди последних установлены нано- и микро-сферулы разнообразного состава, включая

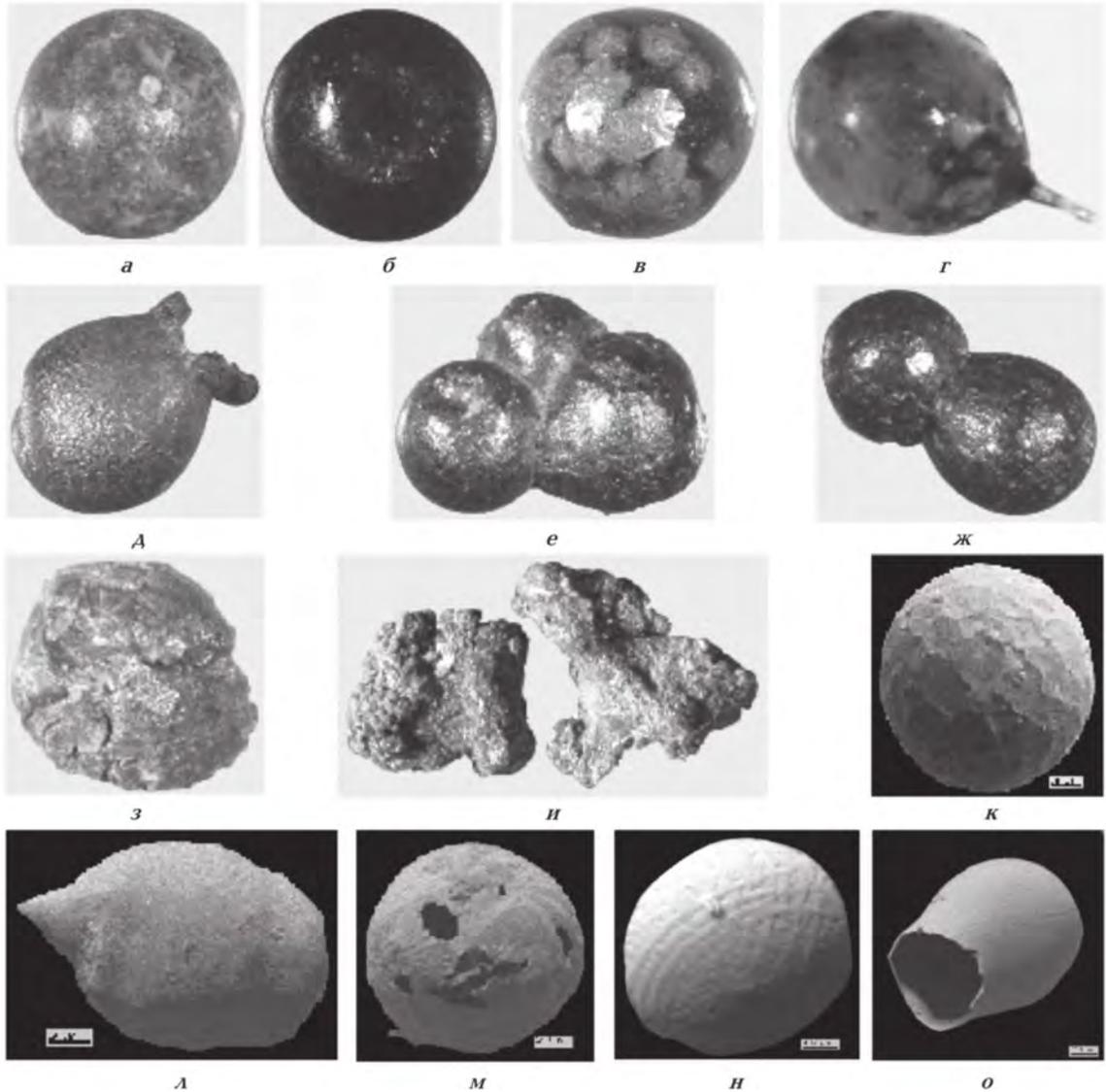


Рис. 13. Внешняя морфология сфероидов (~100 мкм) в породах кимберлитовой трубки Катока: *а, г* — сферический и каплевидный, с высоким содержанием Si; *б, в* — сферические, со средним содержанием Si; *д* — каплевидный; *е, ж* — агрегатные; *к, м, н* — сфероидные с фасеточным и бороздовым рельефом; *о* — колбообразный, с бороздовым рельефом, с высоким содержанием Fe; *з* — сферический; *и* — агрегатный пенообразный; *л* — каплевидный, с высоким содержанием Pb (*а—и* — цифровые фото в «косом» свете, микроскоп Leica MZ-16, камера DC-490; *к—о* — цифровые РЭМ фото, электронный микроскоп JSM-35 CX) [Шафрановский, Зинченко, 2010].

алюмосиликатные стекла, кремнезем, шарики железа и других самородных металлов (рис. 12).

Сферулы в кимберлитах. Присутствие С установлено в разновозрастных кимберлитовых трубках различных регионов [Самородное..., 1981; Яценко и др., 2011]. О морфологическом и вещественном разнообразии С в кимберлитах можно судить по данным недавнего изучения С в породах трубки Катока (Ангола) [Шафрановский, Зинченко, 2010]. Сферулы (авторы именуют их сфероидами) обнаружены здесь практически во всех ли-

тотипах (вулканогенно-осадочные породы, автолитовая кимберлитовая брекчия, массивная кимберлитовая брекчия, слюдястая кимберлитовая брекчия, туфобрекчии раннего и позднего этапов, туфопесчаники). Представлены шарообразной каплевидной, реже «колбообразной» формой, их сростками и пенообразными корками (рис. 13). Содержание их в пробах варьирует от единичных С до многочисленных, составляющих по содержанию граммы на тонну. По размерам они делятся на мелкие (~10 мкм), средние (~100 мкм) и круп-

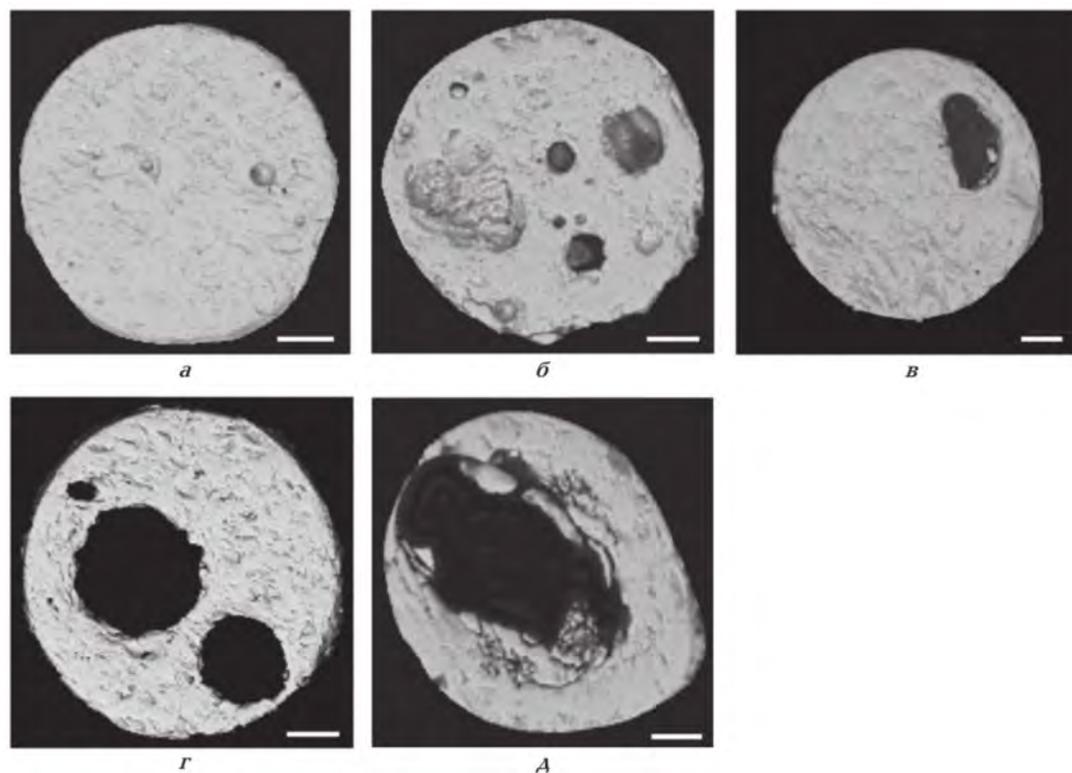


Рис. 14. Внутренняя морфология сфероидов в породах кимберлитовой трубки Катока: *а, б* — магнитные сфероиды с пористой структурой центральной части, формируемой газовыми пузырьками; *в—д* — однокамерный и поликамерный магнитные сфероиды. Каплевидный магнитный сфероид с хорошо развитой внутренней камерой, сдвинутой в противоположную от «хвоста» капли сторону, указывающей, что капля летела вверх (минеральный уровень по Д. П. Григорьеву) (*а—д* — цифровые фото срезов сфероидов в режиме SE, электронный микроскоп JSM-35 CX, масштабные линейки, мкм) [Шафрановский, Зинченко, 2010].

ные (до 3 мм). Весьма разнообразны их цвет, фактура поверхности, физические свойства (магнитность, плотность), строение и вещественный состав. По степени магнитности выделяются: сильно-, средне-, слабомагнитные и немагнитные С. Содержание железа в указанном ряду варьирует от 98—95 до 12—2 %. В различной степени магнитные С характеризуются постепенным изменением различных характеристик. Все они в той или иной мере имеют зональное строение. Немагнитные С, которые составляют около 5 % от их общего количества, резко различаются также по окраске (бесцветные, голубоватые и зеленоватые, темно-красные, желтые), плотности, наличию или отсутствию зональности и, что особенно важно, обильных газовых включений.

Основная часть немагнитных С в породах трубки Катока состоит из алюмосиликатного стекла. Кроме того, в их составе в качестве отдельной группы входят металлические С немагнитной фракции, содержащие Pb (69—93 %), Sb (4,4—6,7 %), Al (2,4—3,6 %), Sn (0,2—0,3 %).

Магнитные С, характеризующиеся темно-серым цветом и металлическим блеском, сложены скелетными кристаллами магнетита (характерный бороздовый или фасеточный рельеф С-«капель»). В некоторых С отмечено самородно-железное ядро⁴ (рис. 14). Это свидетельствует о том, что С образовались в результате ликвационной дифференциации кимберлитового расплава, в процессе подъема которого они захватывали газовую фазу в момент вскипания расплава (вплоть до формирования пенообразных агрегатов С, обогащенных свинцом). (Здесь следует учитывать также возможность флотации С, частиц самородных металлов и прочих их спутников газовыми пузырьками, вследствие чего они могли существенно обгонять сам расплав — А.Л.) Присутствие С практически во всех петрогенетических типах пород трубки Катока позволило

⁴ По терминологии авторов цитируемой работы — «внутренняя камера или пузыри нацело заполненные самородным Fe» [Шафрановский, Зинченко, 2010, с. 64].

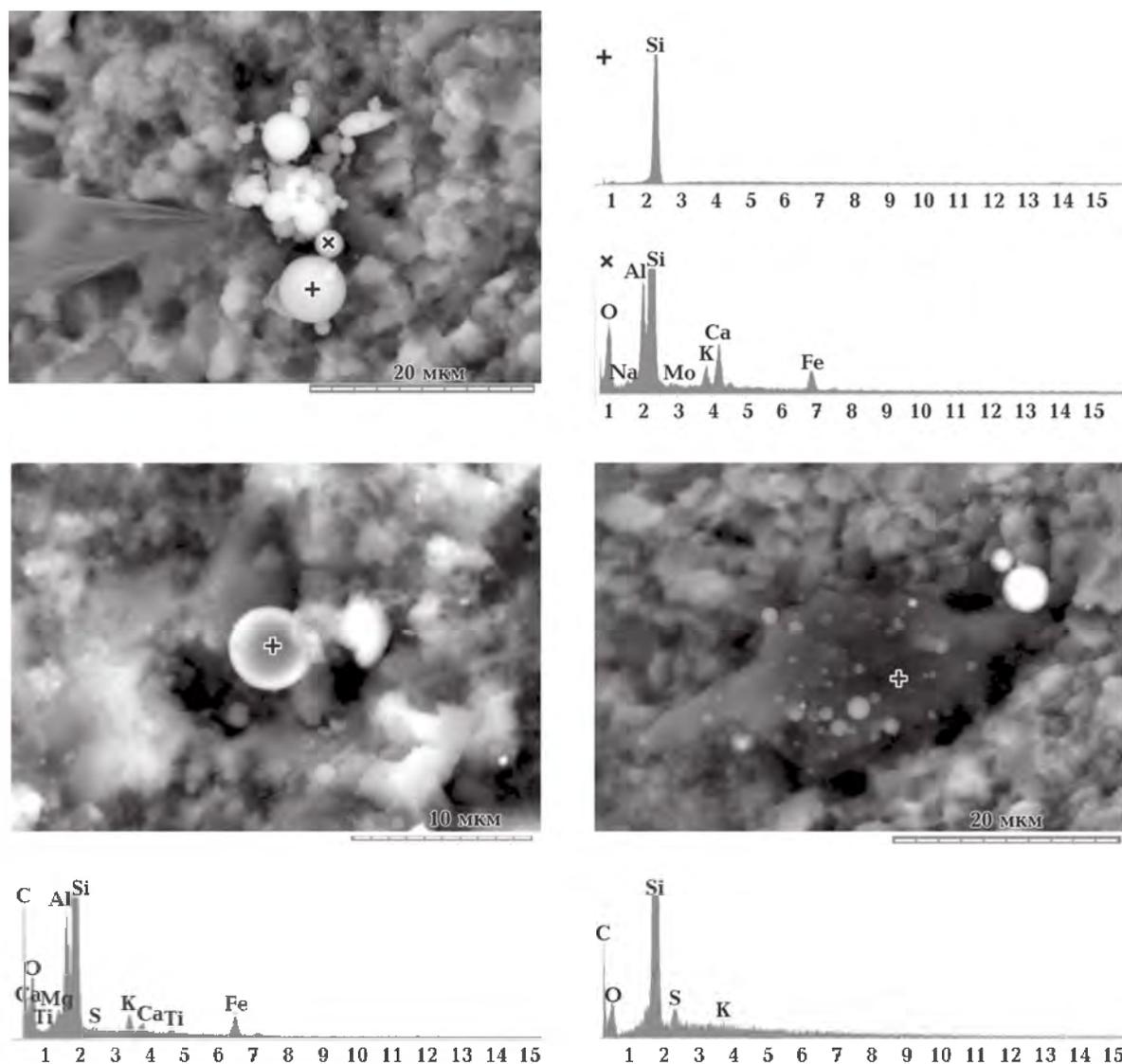


Рис. 15. Размерное и минеральное (алюмосиликатное стекло, стеклоуглерод, самородное железо и др.) разнообразие С в карельских шунгитах. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) [Лукин, 2005].

авторам [Шафрановский, Зинченко, 2010, с. 64] предположить, что они перемещались «в кимберлитовом расплаве и в трансмагматическом потоке под воздействием газовой фазы». Легкие дериваты кимберлитового расплава были, естественно, ею наиболее обогащены. Указанные особенности транспортировки С по мере подъема кимберлитовой магмы способствовали их накоплению в туфах и вулканогенно-осадочных породах. Таким образом, С наряду с минералами-спутниками алмаза можно использовать как индикаторы алмазности трубок взрыва.

Сферулы в шунгитах. Глобулярная структура и С различного состава свойственны шунгитам и шунгитсодержащим породам. Напомним,

что шунгит (в точном значении этого термина) — это особая природно-полимерная модификация углерода, занимающая промежуточное положение между графитом, стеклоуглеродом и фуллеренами [Лукин, 2005]. По молекулярной структуре он близок графиту, отличаясь особым стилем разупорядоченности и деформации гексагональных углеродных сеток, а также особыми надмолекулярными структурами. Среди последних отмечены свойственные как графитам (чешуйчатая, пачечная, блочная), так и стеклоуглероду (в частности, микроглобулярная) формы. «Глобулы» (сферулы) в шунгите «являются многослойными образованиями типа фуллероидов» [Ковалевский, 1994, с. 35]. Более того, глобула в шунгите и фуллерен

«имеют ряд общих особенностей: пору внутри и искаженную гексагональную ячейку углеродных этных атомов» [Ковалевский, 1994, с. 35]. Как уже отмечалось, вопреки традиционным представлениям о метаморфогенно-осадочном генезисе (black schist — результат метаморфизма black shale) шунгит, структура которого сформировалась в результате полимеризации бензольных ядер в условиях весьма специфического термодинамического режима, характеризуется флюидно-углеводородной природой [Лукин, 2005]. Это относится как к уникальным по ресурсам карельским шунгитам (нижний протерозой Заонежья), так и к шунгитопоявлениям (в виде жил и линз) в каменноугольных вулканогенно-осадочных золотоносных отложениях Зайсанской складчатой системы в Казахстане [Марченко и др., 1979; Лукин, 2005], а также к включениям шунгита в пористых базальтовых шлаках — продуктах экструзии большого трещинного Толбачикского извержения [Главатских, Трубкин, 2000]. Вулканогенный шунгит (в парагенезе с графитом, самородно-металлическими фазами, сульфидами, оксидами и карбидами металлов, а также кварцем, сильвином и другими минералами) присутствует в виде крупных агрегатных скоплений, состоящих из частиц (менее 1 мкм), имеющих сферическую, а чаще овальную (до трубчатой) форму микрокристаллов. Структурная идентичность карельского, зайсанского и толбачикского шунгитов (несмотря на колоссальные различия в условиях залегания, масштабах минерализации и формационных парагенезах), а также углеродистого вещества инъекций глубинного ТППВ по стилолитизированным трещинам естественного флюидоразрыва на молекулярном и надмолекулярном уровнях и близость парагенетических минеральных ассоциаций свидетельствуют об общей его глубинно-флюидной природе. Уникальность шунгитов и близкого к ним углерода ТППВ [Лукин, 2000] заключается в разнообразии полиморфов С. Кроме графита здесь присутствуют: стеклоуглерод, сажа, фуллерены (фуллериты, фуллероиды), отмечены признаки наличия нановключений лонсдейлита, алмаза, цепочечных форм типа карбина [Лукин, 2000, 2005]. Наряду с составом минеральных ассоциаций (присутствие глубинных термобарофильных минералов в сочетании с термодинамически несовместимыми фазами) и геохимией (парадоксальные сочетания аномальных концентраций сидеро-, лито- и халькофильных элементов) это свиде-

тельствует о струйно-инжекционном механизме формирования (на фоне разных обстановок минералообразования — от конседиментационных до трещинно-жильных). Этим объясняется широкое распространение различных по размерам и составу С (включая биоподобные образования типа так называемых «меннерий» в карельских шунгитах, которые отличаются от акритарх низкой плотностью, поскольку представлены глобулярным углеродом), их сростков и разнообразных глобулярно-ячеистых структур (рис. 15). Совокупность указанных особенностей свидетельствует о несостоятельности метаморфической теории шунгитообразования (региональный метаморфизм сапропелитов) и находит приемлемое объяснение лишь во флюидодинамическом генезисе. Ячеистые структуры и разнообразие минерального состава С (углерод, самородные металлы и кремний, пирит, SiO_2 , силикаты и др.) свидетельствуют о процессах вскипания в потоке восходящих глубинных флюидов при резком сбросе давления [Лукин, 2005]. Постоянное присутствие в шунгитах всех типов определяемых содержаний хлороформенных битумоидов (с разнообразными углеводородами, представленными преимущественно нормальными и изо-алканами с примесью цикланов), а также данные по составу стабильных изотопов углерода, водорода и серы позволяют предполагать, что шунгитоформирующие и ТППВ-формирующие флюиды имели углеводородную природу [Лукин, 2000, 2005]. Если при этом учесть значительную роль среди С шунгитов и ТППВ шариков магнетита и самородного железа, то несомненный интерес представляют установленные в нефтях магнитные наносферулы [Лесин и др., 2010]. По данным электронографии состав их магнетитовый (Fe_3O_4) или маггемитовый ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Однако приведенные в работе [Лесин и др., 2010] электронные дифрактограммы характерны и для самородного железа. Особого внимания заслуживают агрегаты неорганических наночастиц Fe_3O_4 (и, возможно, Fe) с коллоидными частицами нефти — мицеллами, ядро в которых образовано агрегацией асфальтенов и смол, промежуточный слой — ароматическими, а внешний слой — линейными молекулами более легких углеводородов [Лесин и др., 2010]. При этом именно магнитные частицы являются центрами роста агрегатов коллоидных частиц, имеющих разветвленную цепочечную структуру, характерную для агрегатов фрактального строения (рис. 16). Такой характер строения

имеют и шунгиты (и углеродистое вещество ТППВ), которые отличаются от нефтей более высокой степенью конденсированности (агрегированности).

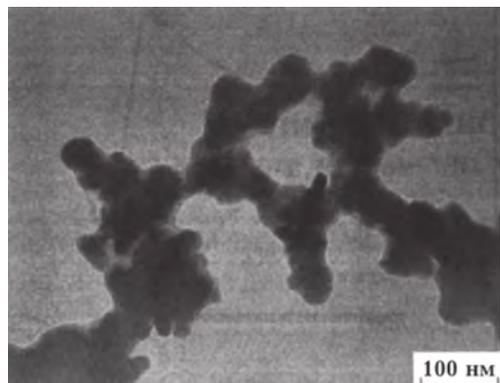


Рис. 16. Магнитные наносферулы в нефти. Фракталопоподобные агрегаты, состоящие из темных наночастиц оксида железа FeO (возможно и α -Fe) и полупрозрачных коллоидных частиц нефти [Лесин и др., 2010].

Сферулы алюмосиликатных стекол в золоторудных кварцевых жилах. Принципиальное значение для изучения природы тугоплавких минеральных С имело открытие алюмосиликатных стекол и тугоплавких металлов в мезотермальных золоторудных месторождениях, причем в условиях их локализации и отбора проб (до 700 м от поверхности), «полностью исключая загрязнение исследуемого материала космогенным или техногенным веществом» [Новгородова и др., 2003, с. 83]. Объектом исследований являлись С из золото-кварцевых и золото-кварцево-сульфидных месторождений жильного и прожилково-вкрапленного типов в докембрийских метаморфизованных (стадия зеленых сланцев) углеродисто-терригенных (Якутия, месторождения Нежданинское и Келлям) и вулканогенно-осадочных (Узбекистан, месторождение Кокпатас) формациях, березитизированных и грейзенизированных гранодиоритах (Аляска, месторождение Демократ).

Они формировались «в диапазоне температур 175—360 °С и давлений 1,2—1,7 кбар «при участии флюидов средней солености с $H_2O > CO_2 > CH_4 = N_2 > H_2S$, гетерогенизированных на две фазы — жидкую водно-углекислотную с N_2 , CH_4 и растворенными хлоридами и газообразную с преобладающими CO_2 и CH_4 » [Новгородова и др., 2003, с. 84]. Изотопные данные свидетельствуют о преобладании магматогенных флюидов, к которым примешивались литогенные и метеорные воды.

Микросферулы стекол, помимо тонких фракций протолок, были обнаружены внутри мелких пустот в кварце ранней генерации, «нередко заполненных тонкочешуйчатой смесью гидрослюды и диккита» [Новгородова и др., 2003, с. 84]. Стенки пустот и поверхности выполняющих их минеральных агрегатов покрыты тонкопылеватыми налетами углеродистого вещества и слюдистых минералов. Кроме того, стенки пустот инкрустированы друзами регенерированного длиннопризматического кварца, карбонатами, щетками игольчатого турмалина, иголками сульфосолей, нитевидным кварцем и др. Игольчатые, нитевидные и сферические минеральные формы образовались в свободном пространстве пустот раньше, чем заполнившие их впоследствии гидрослюдисто-диккитовые агрегаты.

В составе С преобладают рентгеноаморфные стеклянные шарики, размеры которых не превышают 150 мкм, преимущественно менее 100 мкм (рис. 17). Они характеризуются разнообразием формы и фактуры поверхности (от идеальных сфер с гладкой блестящей поверхностью до С с шагреновой или неровно-бугристой поверхностью, приросшими микро- и наносферулами, сталактитовидными наростами и т.п.), окраски (бесцветные, дымчато-серые, ярко-зеленые и т.д.) и прозрачности (прозрачные, полупрозрачные). Часто встречаются С с газовыми камерами и налетами солей (хлориды, сульфаты, фосфаты калия, кальция, железа, цинка, меди). В прозрачных С при 100-кратном увеличении установлены газовые пузырьки. В стекле С обнаружены микровключения кварца, галенита (возможно присутствие нановключений и кластеров различного состава, включая самородные металлы, углерод и кремний — А. Л.). В С темно-серой окраски (месторождение Демократ на Аляске) обнаружены округлые включения иоцита FeO с примесью Сг и металлического железа (последнее позволяет предполагать первоначальное наличие в таких С ядер самородного Fe — А. Л.).

Химический состав алюмосиликатных стекол характеризуется широкими вариациями в содержании SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Fe и «дискретностью» состава, что четко проявляется на вариационных диаграммах [Новгородова и др., 2003, с. 86]. Наряду с алюмосиликатными отмечены почти чисто кварцевые стекла. В то же время отмечены С, стекла которых по химическому составу соответствуют пироксену типа энстатит-бронзита. Различия в составе центральной и краевой частей С незначительны,

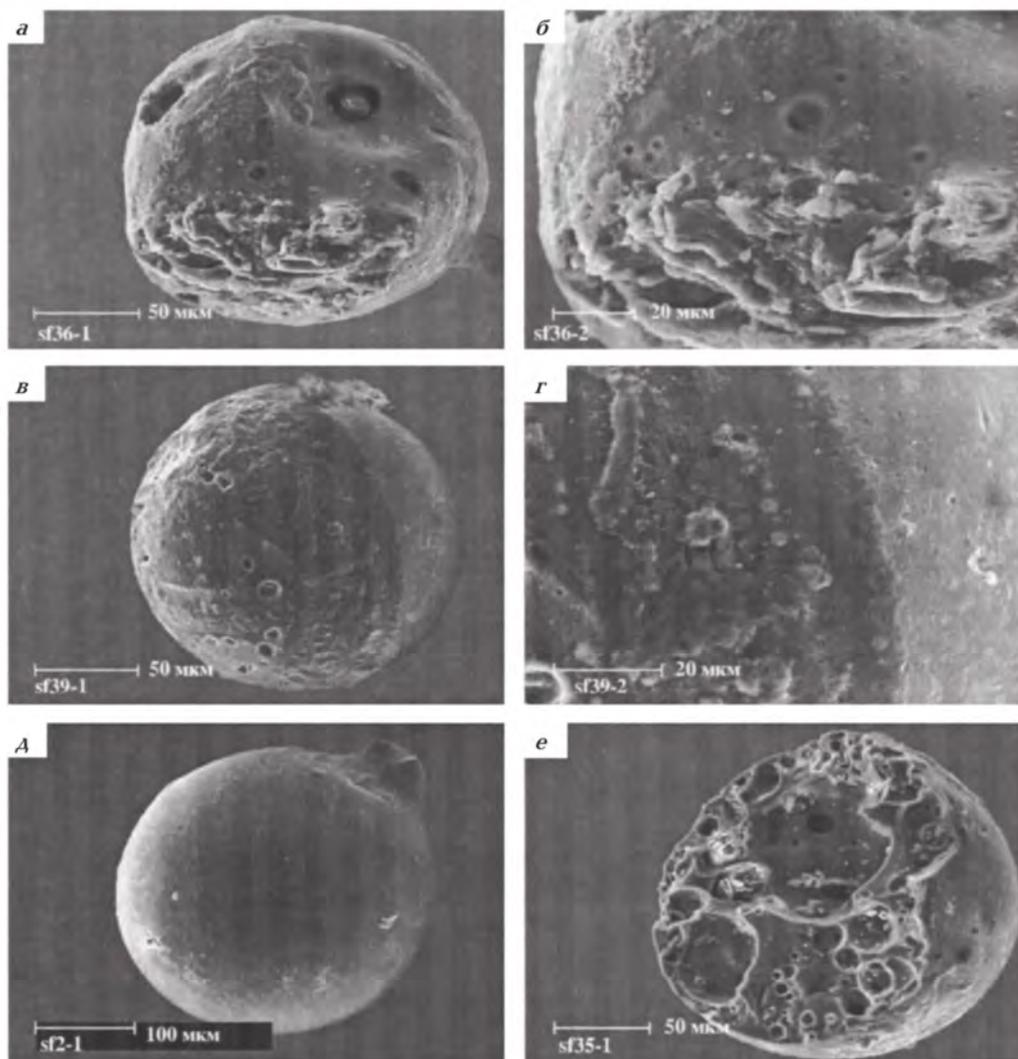


Рис. 17. Микросферулы алюмосиликатного стекла в гидротермальных золоторудных месторождениях Нежданнинское (Якутия) и Демократ (Аляска). СЭМ: *а, б* — со сглаженно-увалистой поверхностью и вростками гидрослюды (Нежданнинское); *в, г* — с газовыми камерами и налетами солей (Нежданнинское); *д* — с блестящей поверхностью (Демократ); *е* — с газовыми камерами и солями на их стенках (Демократ) [Новгородова и др., 2003].

в то время как С из одной и той же пробы часто существенно отличаются по содержанию SiO_2 и других компонентов. Существенно различны химические составы С и их вариационные диаграммы для разных месторождений. В целом, по сравнению с вмещающими породами, они обеднены кремнекислотой, щелочами и обогащены железом и магнием. Таким образом, их образование не может быть связано с простым плавлением субстрата.

Широко распространены микровключения типа «стекло в стекле». При этом по химическому составу стекла включений отличаются повышенным содержанием Al_2O_3 и FeO .

Разнообразие и изменчивость химического

состава стекла С сочетается с практически идентичными на всех изученных [Новгородова и др., 2003] месторождениях условиями локализации С. Наличие многочисленных газовых вакуолей внутри стекла С, сходное с феноменом вспененных лав, свидетельствует о большой роли газовой фазы в гидротермальных флюидах, что позволяет рассматривать последние как результат окисления и конденсации первично-безводных сверхсжато-газовых глубинных флюидов [Лукин, 2009]. Подтверждением этого является присутствие, наряду с алюмосиликатными и кварцевыми стеклами, С графита, самородного железа и иоцита (FeO), золота, галенита, антимонита и других сульфидов.

Сферулы в ультраосновных пегматитах. В сходных петрогеодинамических условиях, но в совершенно иной петрохимической системе сформировались микросферулы в миароловых пустотах Тагильского дунит-клинопироксенит-габбрового массива — одного из четырнадцати крупных массивов Платиноносного пояса Урала, залегающих среди ордовик-силурийских вулканогенно-осадочных толщ [Пушкарев и др., 2007]. Хром-платиновое оруденение сосредоточено в миаролитовых дунитах и дунит-пегматитах этих огромных гетерогенных массивов (площадь Тагильского массива около 800 км²). Миаролы представляют собой пустоты (размером 2×15 см) в слабосерпентинизированных дунитах. Они заполнены криптозернистым практически оптически изотропным агрегатом хлорита, андрадита и серпентинита [Пушкарев и др., 2007]. Изотропность и наличие контракционно-синергической (по мнению автора настоящей статьи) трещиноватости свидетельствуют о метакolloидном характере этого вещества, что связано с чрез-

вычайно быстрым возникновением и заполнением миарол минералообразующими флюидами. Последние, судя по изотопному составу кислорода гидроксилсодержащих минералов, являются мантийными без заметной добавки корового или метеорного компонентов [Пушкарев и др., 2007]. Поэтому большой интерес представляют самородно-металлические и силикатно-оксидные микросферулы (рис. 18, 19), приуроченные к криптокристаллически-агрегатному полиминерально-силикатному выполнению миарол «в окружении рудного (Cr—Pt) ядра» [Пушкарев и др., 2007, с. 55]. Размеры их составляют 10—50 мкм (иногда до 0,1—0,2 мм). Наряду с шариками отмечаются наполовину сросшиеся «капли», сфероиды со всевозможными наростами и сложные полиглобулярные срастания. Металлические С (магнитная фракция) сложены самородным железом с примесью марганца (0,14—0,21 %), титана (0,03—0,12 %) и хрома (до 0,1 %). Силикатно-оксидные С резко обогащены титаном, марганцем и щелочами при низком со-

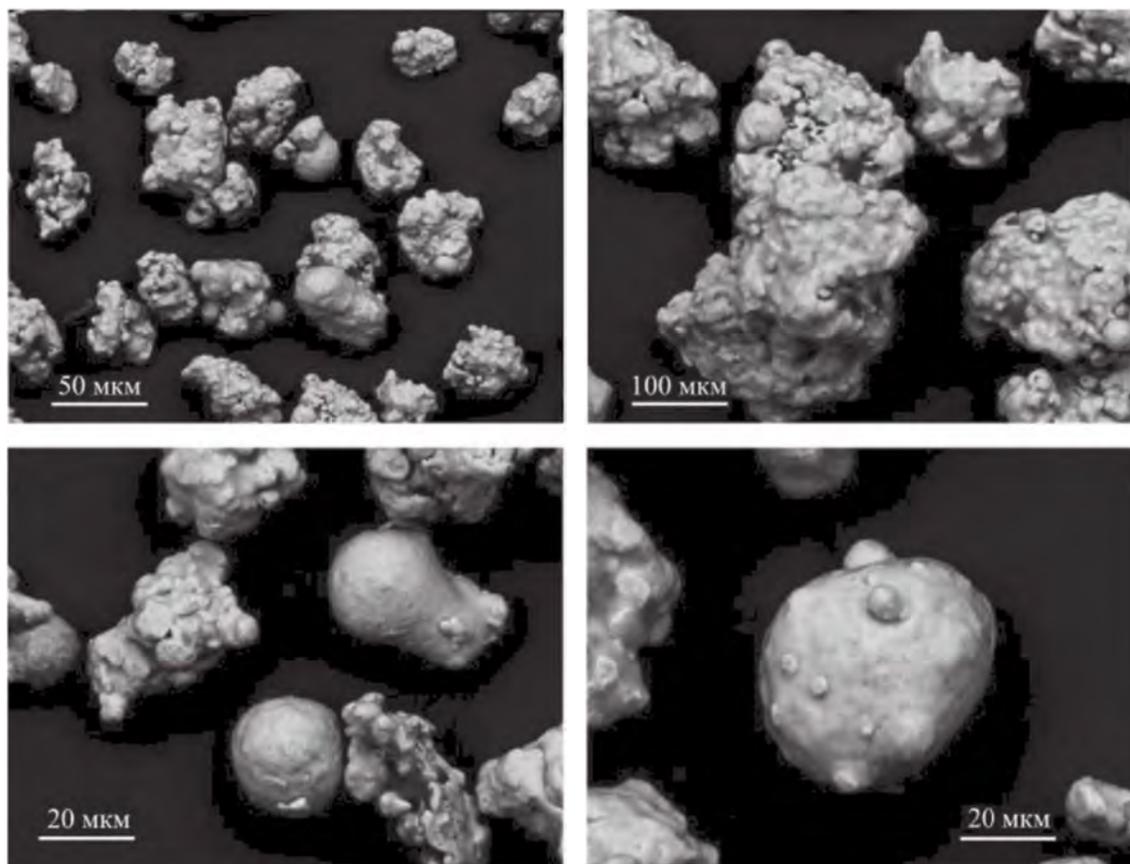


Рис. 18. Сферулы силикатного, силикатно-оксидного и оксидного состава из минерализованной миаролы в дунитах Нижнетагильского массива (Урал) [Пушкарев и др., 2007].

держании SiO_2 . Характерной особенностью С является присутствие газовых пузырьков, распределенных асимметрично [Пушкарев и др., 2007]. В некоторых случаях железные и силикатно-оксидные глобулы заключены в гетерогенную матрицу того же состава (железо с примесями, силикатное вещество) со сложной флюидо-яснополосчатой или микроблоковой структурой.

Сферулы из ультраосновных пегматитов Тагильского массива сформировались при от-

носительно невысоких (≤ 800 °С) температурах, что, по мнению Е. П. Пушкарева и др., в данном случае исключает их расплавно-закалочную природу. Предполагается, что это либо «фрагменты газовых сублиматов, либо продукты коагуляции пересыщенного силикатными и рудными компонентами коллоидного раствора (газ+жидкость+тонкодисперсные твердые фазы), втянутого в миароловые полости под влиянием декомпрессионного эффекта» [Пушкарев и др., 2007, с. 57]. Резкое падение давле-

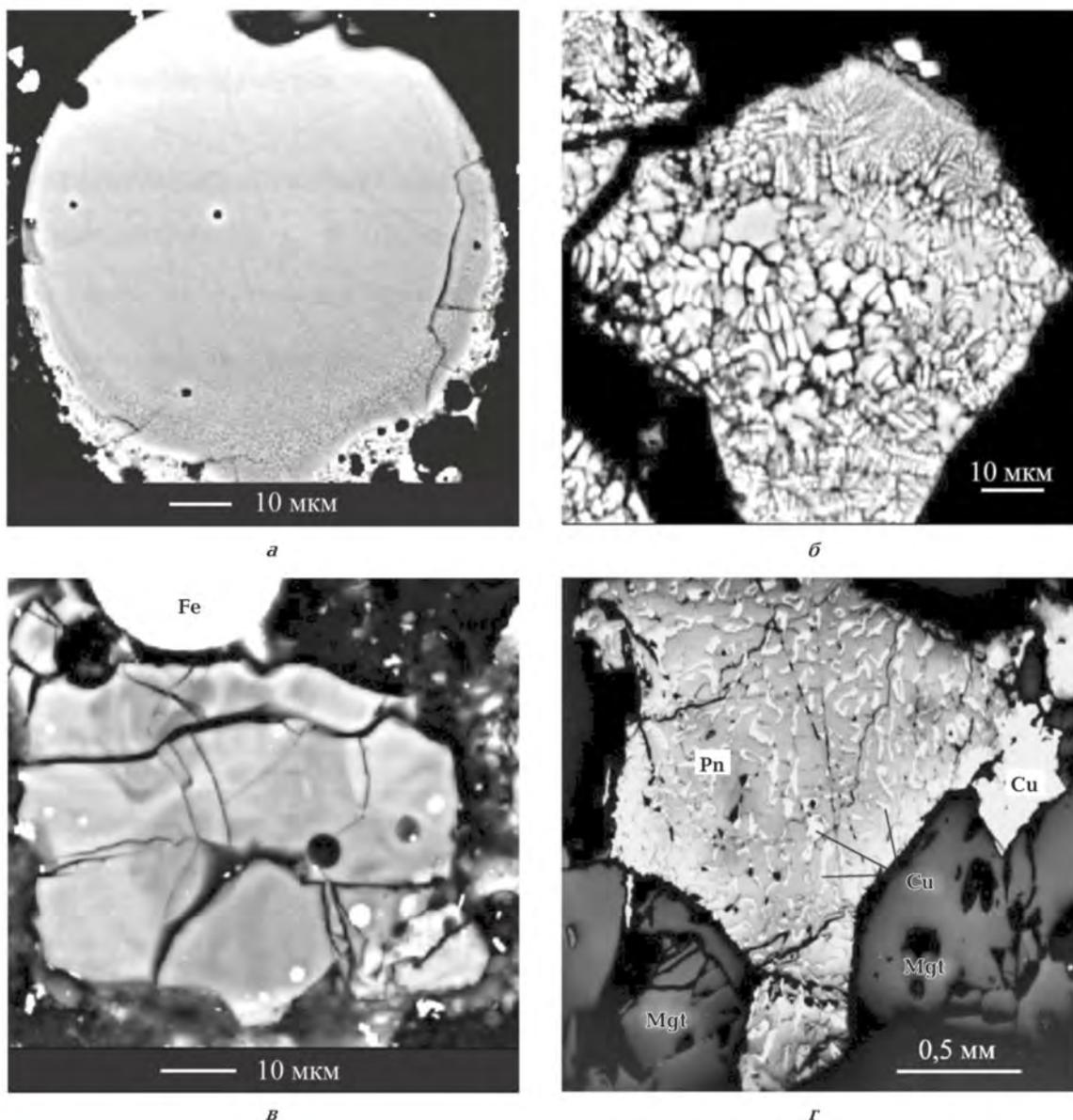


Рис. 19. Внутреннее строение силикатно-оксидных микросферул (а), стеклоподобных частиц (б, в) и магнетит (Mgt)-пентландит (Pn)-медных (Cu) агрегатов (г) из минерализованной матрицы в дунитах Нижнетагильского массива [Пушкарев и др., 2007].

ния (декомпрессия) неразрывно связано с возникновением миароловых пустот при переходе дунитов к фазе твердопластичного течения, когда в процессе подъема ультраосновных тел возникали явления флюидоразрыва. Отмечено, что скорости всасывания флюидов были «весьма значительны», а сам процесс носил «характер взрыва, направленного внутрь полости», который многократно усиливался благодаря декомпрессионному вскипанию (дегазации) остаточного расплава [Пушкарев и др., 2007, с. 59]. Подтверждением эксплозивных явлений при возникновении миароловых полостей и их заполнении является широкое развитие брекчиевых структур, особенно характерных для хромитов. Данные лабораторных экспериментов (С. Матвеев, Ч. Балхаус) с водонасыщенными силикатными расплавами свидетельствуют о преимущественной концентрации рудных кристаллов и платиноидно-железных кластеров преимущественно в газовой фазе [Пушкарев и др., 2007]. Это позволяет рассматривать декомпрессионную дегазацию как благоприятный для рудообразования (в данном случае платина и хромиты) фактор. Таким образом, С являются ее важным показателем. В связи с этим особого внимания заслуживает часто встречающаяся микроглобулярная структура платиновых самородков. Здесь следует отметить, что конкретные механизмы процессов сегрегации в магматических рудно-силикатных системах при декомпрессионных явлениях многообразны (формирование дисперсных структур в расплавах и их коагуляция, сублимация газов, кавитационные эффекты и т. п.).

Сферулы во вторичных коллекторах нефти и газа. Как уже отмечалось [Лукин, 2006, 2009], признаки пригожинитов (большое количество минералов и минералоидов, наличие термодинамически несовместимых фаз, аномально высокие концентрации сидеро-, халько-, литофильных, некогерентных и летучих элементов; особенности состава стабильных изотопов углерода, кислорода, серы вторичных минералов) приобретают и породы при достаточно интенсивном гипогенном аллогенезе, в результате чего граниты, кварцитопесчаники, известняки и другие породы превращаются в трещинно-каверно-поровые полиминеральные агрегаты — метасоматиты. Во вторичном пустотном пространстве всего указанного петрографического разнообразия разновозрастных породных субстратов коллекторов-метасоматитов различных нефтегазоносных регионов установлен в целом единый набор

сингенетичных метасоматическим процессам минералов (сульфиды и дисульфиды железа, барит, Са-апатит, фосфаты РЗЭ, триклинный каолинит и диккит, гидрослюда и смешанно-слоистые фазы; магний-железистые хлориты, калиевые полевые шпаты и альбит, натриевые и кальциевые цеолиты, ангидрит, галит, сильвин и др.). Их пространственно-временные соотношения свидетельствуют о сочетании гидротермального (с кислотной и щелочной стадиями, кратность и интенсивность проявления которых варьирует в широком диапазоне) и безводно-газового метасоматоза. При подъеме плюма восходящий поток высокоэнталийного суперглубинного безводно-газового флюида, «промывая» породы различной плотности и вытесняя из них поровые водные растворы, порождает опережающую гидротермальную волну [Лукин, 2002, 2009]. Поэтому преобразование пород кристаллического фундамента и осадочного чехла начинается с гидротермального метасоматоза (с его кислотной и щелочной стадиями). По мере дальнейшего подъема плюма гидротермальный метасоматоз сменяется безводно-газовым, индикаторами которого являются разнообразные по составу, размерам и морфологии частицы самородных металлов, интерметаллидов и природных сплавов, а также карбидов и силицидов [Лукин, 2006, 2009]. В зависимости от характера эволюции конкретного плюма, возраста пород, истории развития конкретного нефтегазоносного бассейна количество таких циклов (гидротермальный метасоматоз кислой и щелочной стадий — газовый метасоматоз) может варьировать от одного до нескольких.

Учитывая подобие эндогенного рудогенеза и нефтидогенеза, было выдвинуто предположение о присутствии С и в нефтегазоносных коллекторах, что было подтверждено их целенаправленными поисками на различных месторождениях. Ниже приведены данные по некоторым из них.

1. Нефтяное месторождение Белый Тигр (Южно-Вьетнамский шельф). Основная массивная залежь этого уникального месторождения приурочена к интенсивно разуплотненному гранитному массиву. В нефтеносных вторичных коллекторах здесь установлены все указанные минеральные индикаторы гидротермального и безводно-газового метасоматоза. В пустотах (трещинах-кавернах сложного строения с наличием суженных и расширенных каналов фильтрации) установлено присутствие микро- и наносферул сложного состава

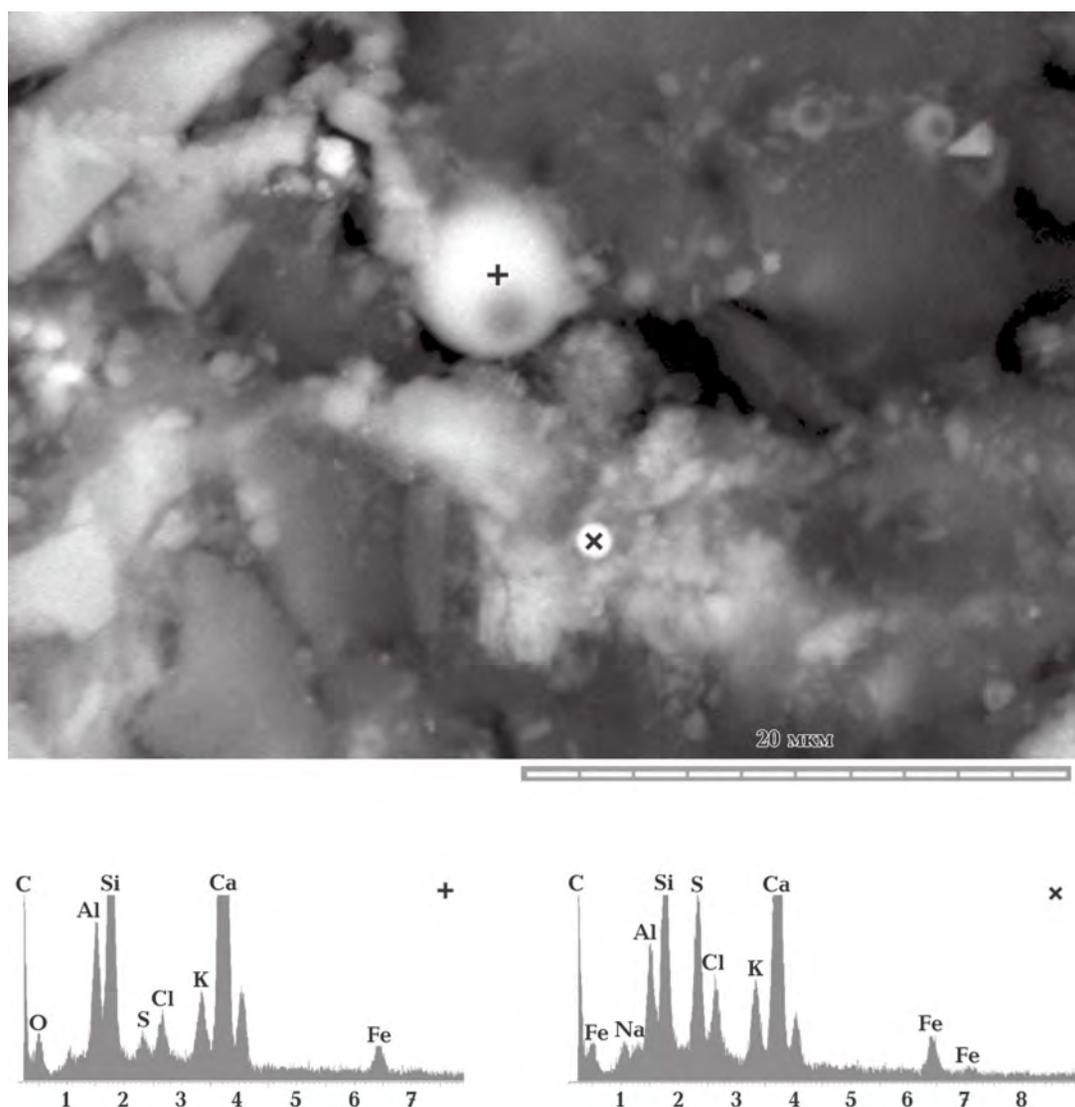


Рис. 20. Сферулы сложного состава (основное по объему ядро состоит из алюмосиликатного стекла и углерода с периферическим обрастанием Fe, FeS₂, KCl и NaCl) и их агрегаты во вторично-трещинно-кавернозном коллекторе-метасоматите (на гранитном субстрате) нефтяного месторождения Белый Тигр (Южно-Вьетнамский шельф). По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

(рис. 20). Их основная по объему «ядерная» часть представлена шариками углеродисто-кальций-алюмосиликатного стекла с дочерними наносферулами (менее 1—2 мкм). На поверхности значительной части микросферул отмечена прерывистая или сплошная пленка самородного железа (α -Fe). В ряде случаев указанные С обросли игольчатыми кристаллами KCl и FeS₂ [Лукин, 2009]. Знаменательно, что химизм стекла соответствует весьма характерной для пород-коллекторов месторождения Белый Тигр Са-цеолитизации.

2. Группа газоконденсатных и нефтяных месторождений с залежами в разуплотненных кристаллических породах докембрий-

ского фундамента (восточный сегмент зоны сочленения Днепровско-Донецкого авлакогена и Воронежской антеклизы). В пустотах коллекторов-метасоматитов, сформированных на разнообразном по петрографии субстрате (граниты, гнейсы, амфиболиты, кристаллические сланцы), наряду с разнообразными по морфологии и составу частицами самородного железа и других металлов установлено присутствие различных по составу и морфологии С. Их основная часть представлена алюмосиликатным стеклом калишпатового или Са-плагноклазового состава (рис. 21). Большинство С характеризуется наличием самородно-железной (преимущественно чистое,

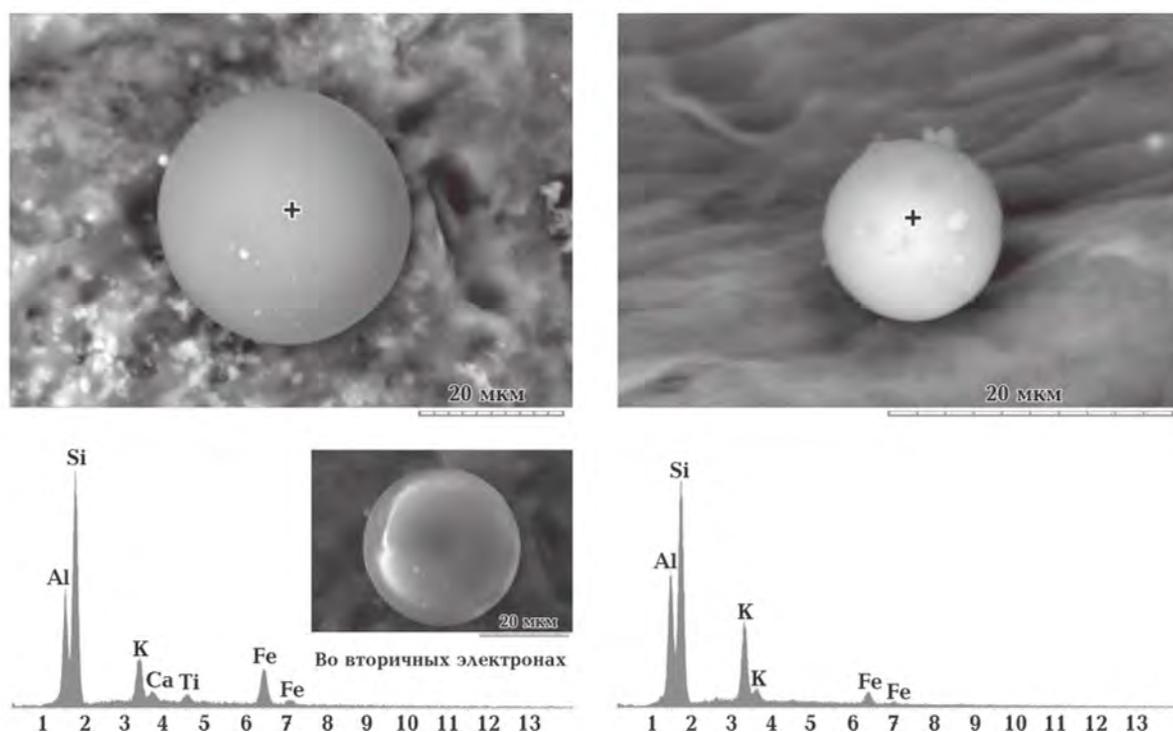


Рис. 21. К-алюмосиликатные стеклянные С с тонкой оболочкой самородного железа в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы (вторичный коллектор-метасоматит) докембрийского фундамента. ДДВ, Нарыжнинская скв. 18. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

реже с примесью Ti, Ni низкотемпературное α -Fe) оболочки (рис. 22, 23). По результатам рентгено-спектрального зондирования ее толщина и степень сплошности варьируют в широких пределах. Наряду со сплошными оболочками толщиной 2—3 мкм и более отмечены силикатные С, «армированные» пластинчатые выделениями железа (рис. 24).

Наблюдается большой диапазон диаметров С: от 10—12 до 1—0,5 мкм и менее, причем они разделяются на две группы — первичные («материнские» или «базовые») и вторичные («дочерние») С (рис. 25). Размеры первых в изученной выборке — от 2,5 до 12 мкм, вторых — от 0,5 до 1 мкм. Степень их пространственной связи варьирует в широких пределах — вплоть до полного отделения дочерних С от материнских. Сферулы присутствуют как в совершенно «пустых», лишенных признаков вторичной минерализации порах, так и в составе разнообразных волокнисто-игльчато-пластинчатых полиминеральных (гидрослюды, хлорит, цеолиты, минералы SiO₂, карбонаты, сульфаты, хлориды) агрегатов (рис. 26). При этом самородно-железная оболочка (сплошная пленка или дискретное пластинчатое покрытие) может рассматриваться как терминальная фаза минерализации, что подтверждается на-

личием пластинок самородного α -Fe на пыльце миоценовых сосен, которой достаточно интенсивно «засорены» разуплотненные кристаллические зоны (рис. 27).

3. Куямбинское месторождение (Камовский свод Байкитской антеклизы в зоне сочленения Восточно-Сибирской платформы и Енисейского кряжа). Гигантские нефтяные — газоконденсатные — газовые залежи приурочены здесь к вторичным коллекторам-доломитам в рифейских строматолито-карбонатных отложениях. Помимо ранней (на рубеже рифея и венда) сплошной доломитизации, которая не сопровождалась образованием вторичной пустотности (плотные сливные доломиты, в различной мере окрашенные в розовые тона дисперсным гематитом — продуктом окисления частиц, в том числе и С самородного железа), отмечена разновозрастная метасоматическая минерализация, включая доломитизацию, кальцитизацию, окремнение, пиритизацию, фосфатизацию, сульфатизацию и т. п. При этом, в соответствии с общепринятой схемой метасоматической зональности Д. С. Коржинского [Коржинский, 1969], установлены признаки кислой и щелочной стадий метасоматоза [Лукин, 1997, 2009]. К основным факторам разуплотнения карбонатных формаций и формирования вторичных коллекторов

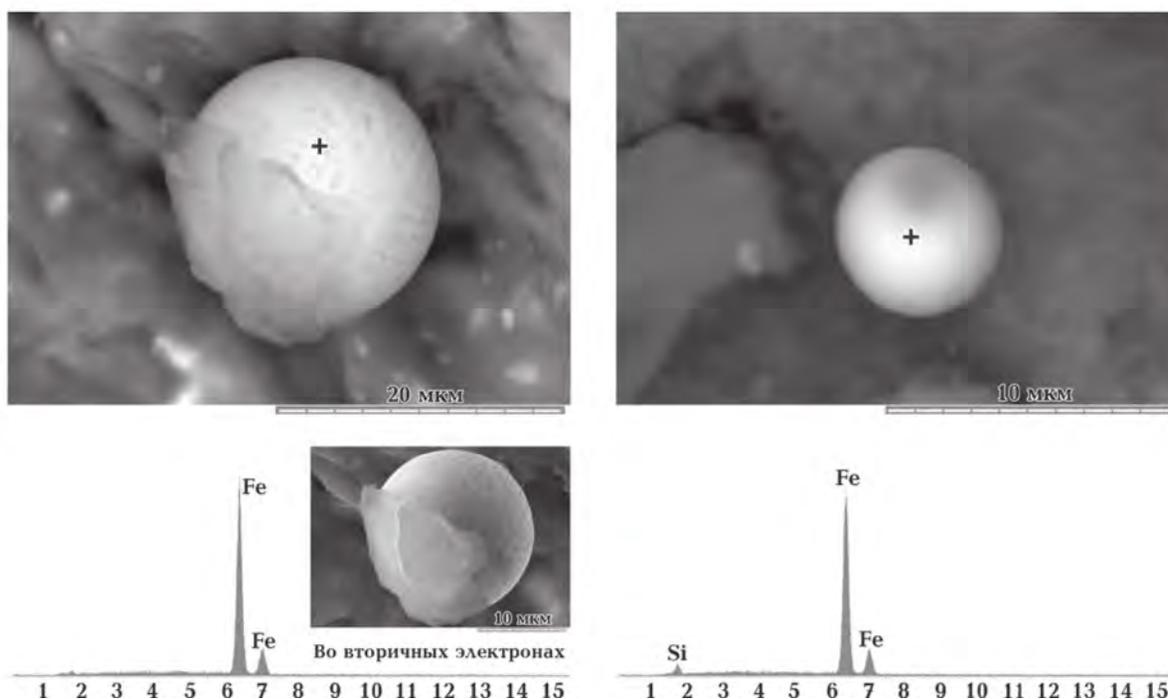


Рис. 22. Сферулы самородного железа (возможно, в виде оболочки стеклянного ядра) в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента. ДДВ, Скворцовская скв. 3, 3324—3326 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

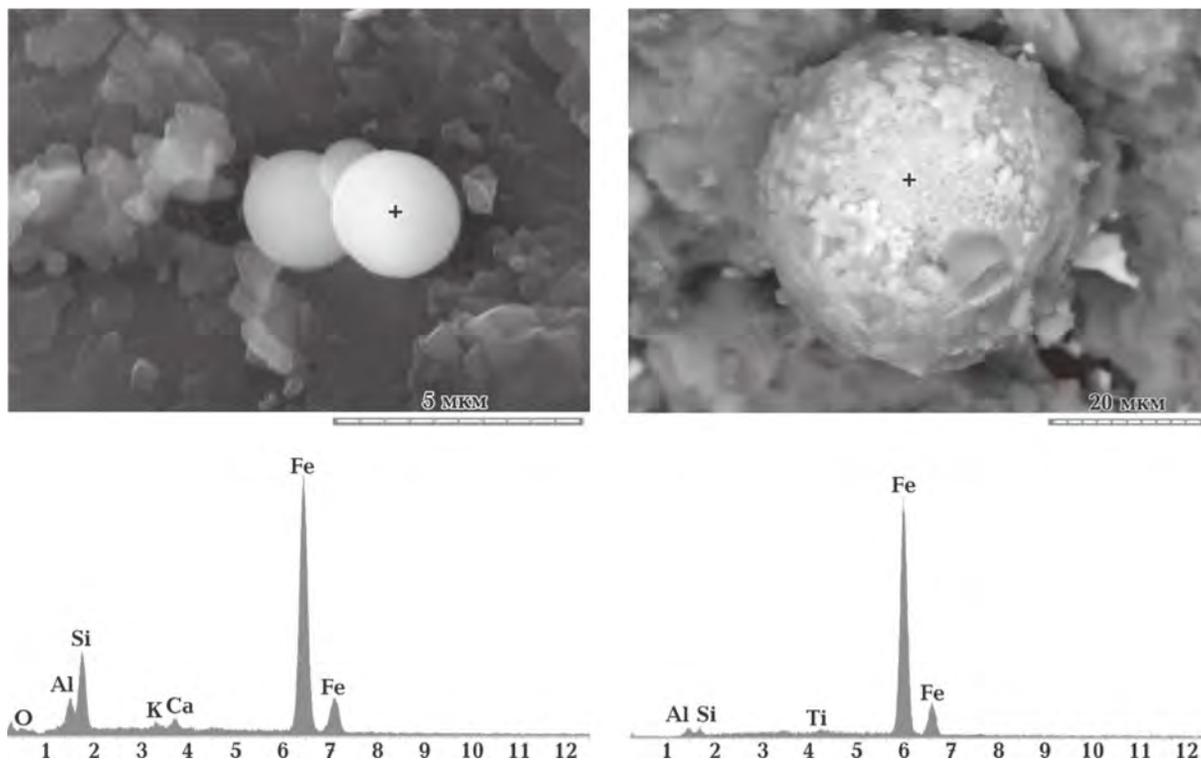


Рис. 23. Сросток с калий-кальцево-алюмосиликатного стекла с оболочкой самородного железа в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента. ДДВ, Северо-Коробочкинская скв. 5, 2949—2959 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

Рис. 24. Сферулы алюмо-силикатного титанистого стекла с поверхностью, армированной пластинчатыми кристаллами самородного железа в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента. ДДВ, Нарыжнянская скв. 18, 4258—4260 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

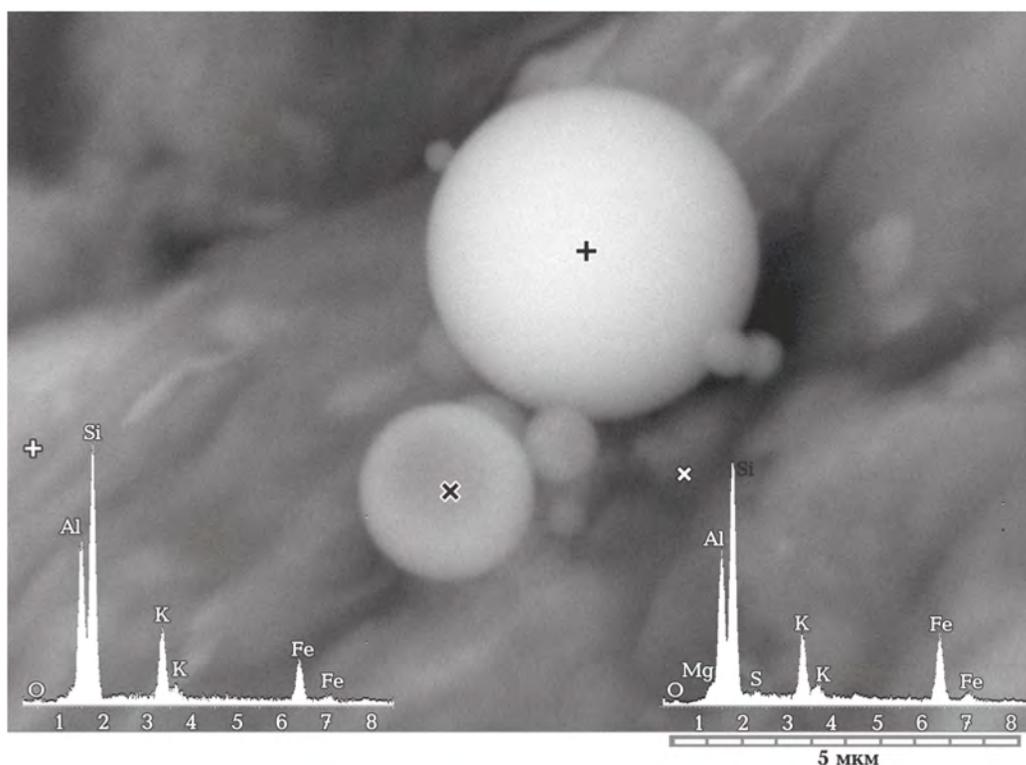


Рис. 25. «Базовые» и «дочерние» С в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента ДДВ. Нарыжнянская скв. 18, 4258—4260 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгено-спектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

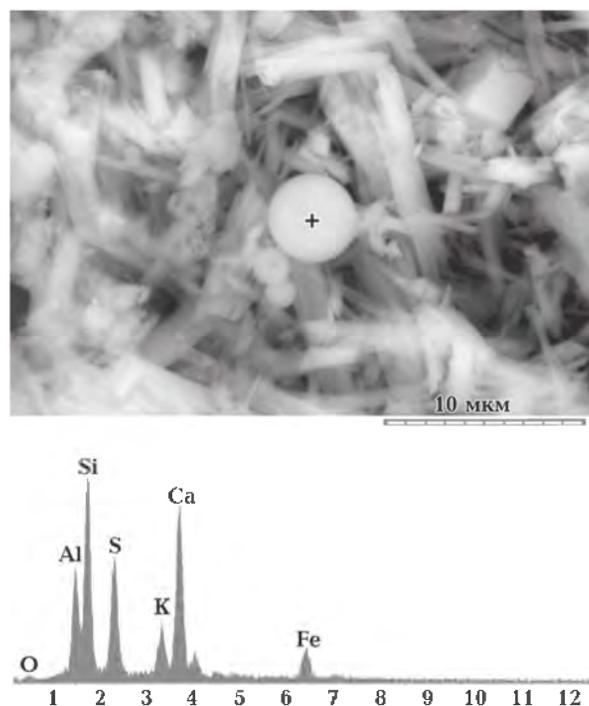


Рис. 26. Сферулы высококальциево-калиево-алюмосиликатного стекла в полиминеральном (цеолит, гидрослюда, гипс) агрегате в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента. ДДВ, Нарыжнянская скв. 18, 4258—4260 м (по А. Е. Лукину).

наряду с тектонической трещиноватостью (древние синрифтовые трещины растяжения и брекчии дробления, более поздние трещины скальвания и дилатантная трещиноватость при последующих пострифейских фазах сжатия, стилолитизированные трещины флюидоразрыва) относится «кислотное выщелачивание» [Коржинский, 1969, с. 45]. Отмечены признаки более поздней метасоматической доломитизации, которая сопровождалась появлением вторичной пористости и кавернозности. Судя по наличию разновозрастных генераций минеральных индикаторов метасоматоза (доломит, кальцит, минералы группы каолинита, минералы SiO_2 , фосфаты, сульфиды, самородные металлы и др.), а также изотопным датировкам по ураноносным битумам и К-слюдам, в геологической истории рифейской карбонатной формации было несколько «волн» метасоматоза. Данные стадийного анализа минеральных парагенезов в сочетании с палеотектоническими и литогеохимическими реконструкциями свидетельствуют о том, что помимо ранней седиментационно-диагенетической и постлитификационной метасоматической доломитизации в рифее выделяются по крайней мере три фазы метасоматоза: на рубеже ри-

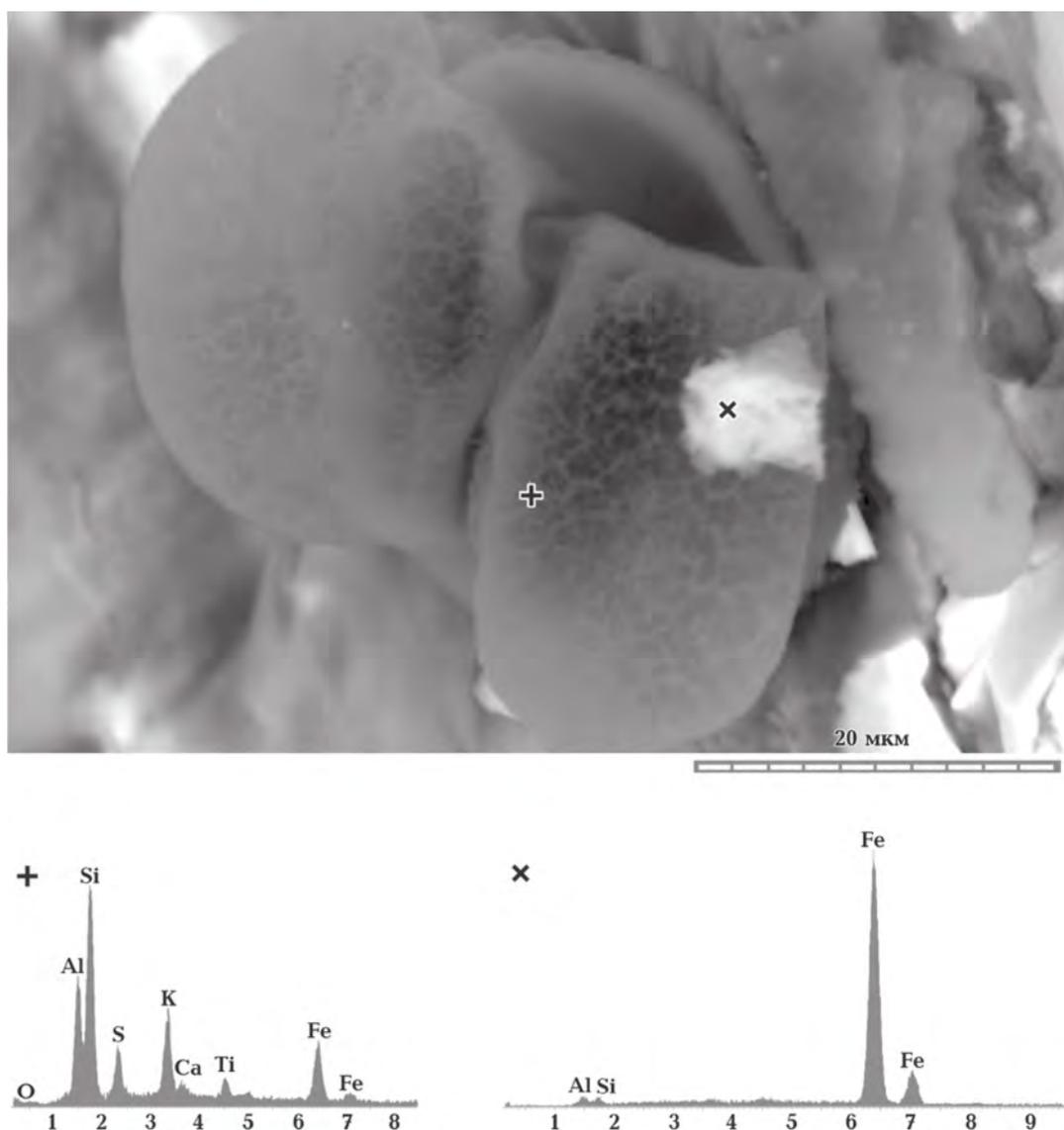


Рис. 27. Пластинка самородного железа на поверхности пылцы среднемиоценовой сосны *Pinus Stroboformis* в пустотном пространстве разуплотненной кристаллической породы докембрийского фундамента. ДДВ, Нарьжняянская скв. 18, 4258—4260 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

фея — венда, в триасе и плиоцене — квартере [Лукин и др., 2009]. Каждая из них, наряду со стадиями «кислотного выщелачивания» и щелочного метасоматоза, включает в себя завершающие стадии сульфатного и хлоридного метасоматоза и терминальной «водородной продувки», с которой связаны разнообразные проявления самородных металлов (природных сплавов, твердых растворов, интерметаллидов). В отличие от других минеральных индикаторов наложенных вторичных процессов, основная часть самородно-металлических включений более древних фаз метасоматоза не сохраняется вследствие их метастабильности в термодинамических условиях осадочного чехла. В первую

очередь это относится к таким оксифильным металлам, как алюминий, цинк, хром, олово и др. Поэтому их присутствие в карбонатных коллекторах Куюмбинского месторождения [Лукин, 2009] можно рассматривать как индикатор недавнего воздействия на породы глубоких флюидов, что закономерно согласуется с присутствием субвертикальных современных геодинамически напряженных интенсивно-трещиноватых зон [Харахинов, Шленкин, 2011].

В ассоциации с дисперсными самородно-металлическими частицами в пустотах (порах, кавернах, трещинах-кавернах) присутствуют разнообразные С (рис. 28), которые отличаются от рифейских акритарх размерами, минераль-

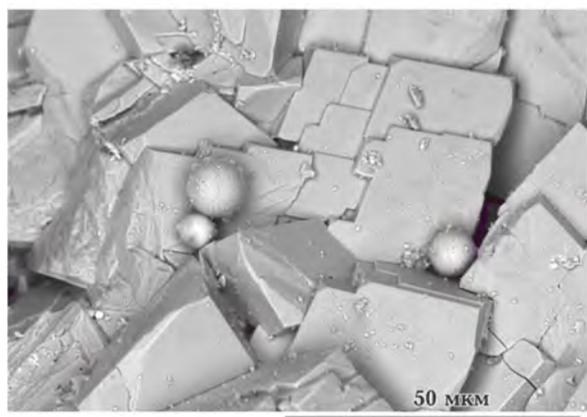
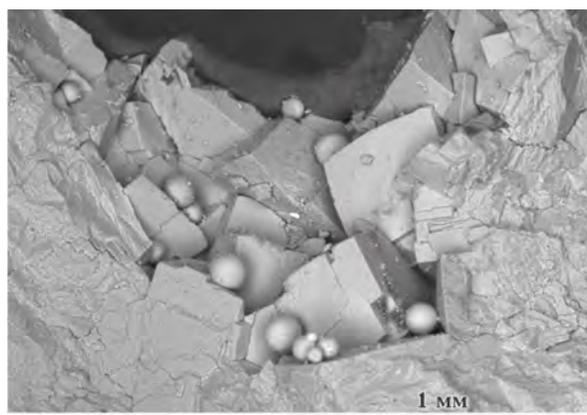


Рис. 28. К-алюмосиликатные стеклянные С во вторично-кавернозно-пористом позднеэпигенетическом доломитовом кристаллическом агрегате — доломитовом коллекторе метасоматите Куюмбинского нефтяного месторождения (Восточная Сибирь), сформированные на субстрате рифейских карбонатных пород. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

ным составом и особенностями морфологии (рис. 29). Прежде всего, это сфероиды (от почти идеальных до деформированных в различной степени сфер) диаметром 25—50 мкм твердого радиоактивного битума (S-содержащего антраксолита-кискеита) с метаколлоидной трещиноватостью (рис. 30). Широко распространены К-алюмосиликатные и существенно кварцевые стеклянные шарики (20—130 мкм) с многочисленными нанопоровыми каналами дегазации и «дочерними» С различной степени ассоциированности с материнской С (рис. 31, 32). Значительная часть алюмосиликатных или кремнеземных стеклянных С имеет самородно-железную оболочку различной толщины. Это позволяет предполагать, что генерация С происходила при смене гидротермальных растворов безводным поликомпонентно-водородно-

метановым сверхсжатым газом [Лукин, 2009]. По-видимому, наиболее интенсивная генерация стеклянных С связана с тектонотермальной активизацией рифейской карбонатной формации в связи с трапповым магматизмом Восточно-Сибирской платформы. Однако основная часть диагностируемых в настоящее время С, учитывая метастабильность их минерального состава и тонких морфологических особенностей (нанопоровые каналы, «дочерние» шарики, самородно-железные оболочки), скорее всего, сформировалась недавно, синхронно с газоконденсатными и газовыми залежами.

4. Талинское нефтяное месторождение (Западная Сибирь, Среднеширотное Приобье, Краснотенинский свод). Аналогичные по составу, размерам и морфологии С установлены в нижнеюрских вторичных терригенных коллекторах Талинского гигантского нефтяного месторождения [Лукин, 2009]. Здесь также проявились кислые и щелочные стадии гидротермального метасоматоза, что обусловило, с одной стороны, обилие триклинного каолинита и диккита во вторичных порах (кавернах), а с другой — интенсивное перераспределение SiO_2 в породе (окремнение, кварцитизация, цеолитизация и т. п.). Здесь также отмечается наличие Са-апатита, редкоземельных фосфатов (монацит, ксенотим и др.), барита и других вторичных минералов — индикаторов возрастающего влияния роли высокотемпературных флюидов с последующей сменой гидротермального метасоматоза безводно-газовым, индикатором которого являются разнообразные самородно-металлические частицы (железо, никель, хром, медь, олово, цинк, алюминий, латунь и др.) [Лукин, 2009]. Наряду с чисто стеклянными наблюдаются шарики, покрытые в той или иной мере самородным железом (рис. 33).

5. Месторождения центральной части Днепровско-Донецкой впадины. Здесь на глубине свыше 5 км открыто более 150 преимущественно газоконденсатных залежей. Формирование их коллекторов связано с метасоматозом катагенетически уплотненных кварцевых песчаников — кварцито-песчаников с редуцированной первичной пористостью [Лукин, 1997, 2009]. Наряду с рифогенными известняками это наиболее простой по минеральному и химическому составу тип субстрата, благодаря чему петрофизические и физико-химические особенности метасоматического формирования вторичных коллекторов проявляются здесь

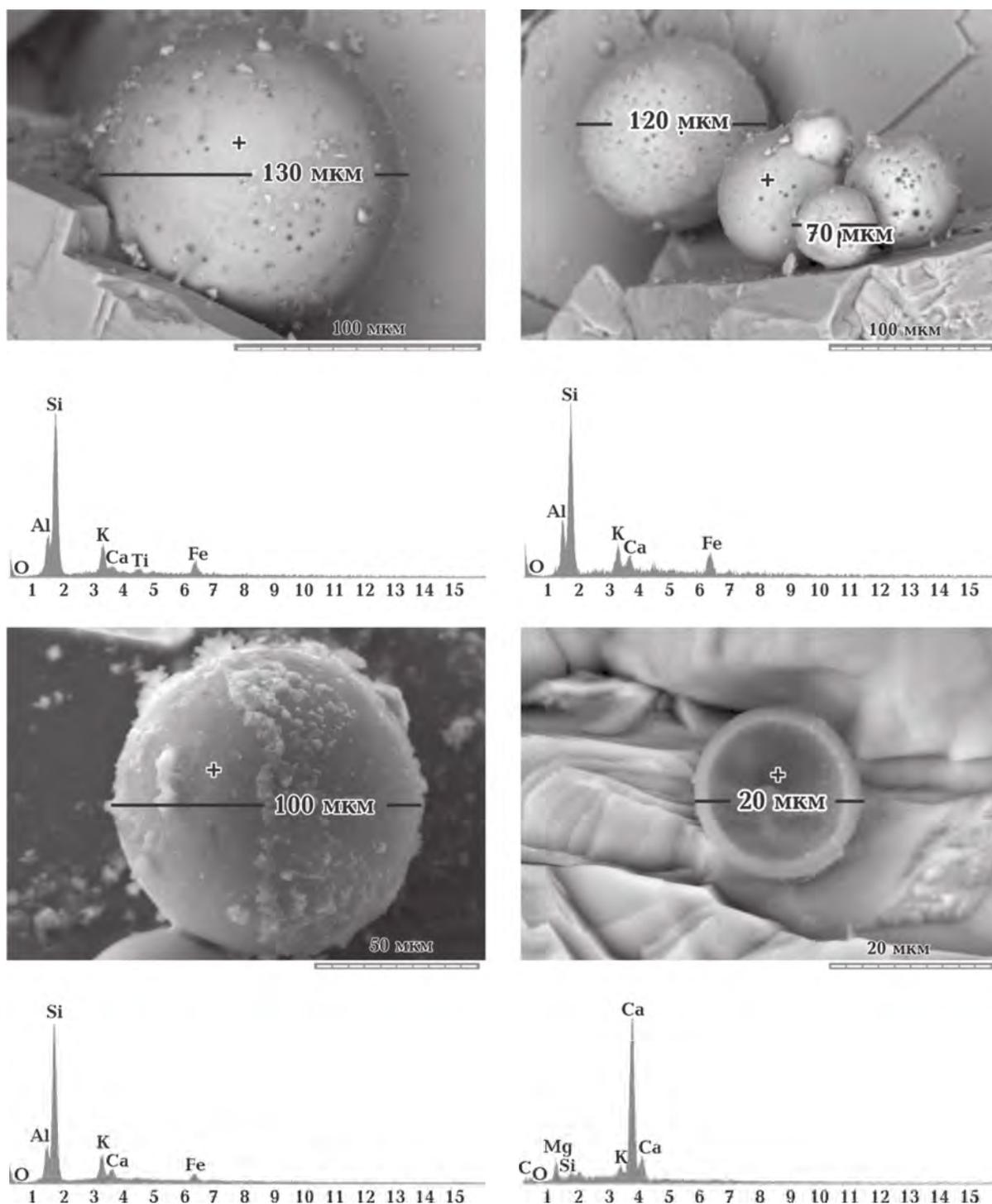


Рис. 29. Сравнение по размерам, морфологии и минеральному составу С (диаметр 20—130 мкм, алюмосиликатное стекло) и акритарх (диаметр ~20 мкм, доломит) в порах-кавернах вторичных карбонатных коллекторов-метасоматитов Куюмбинского нефтяного месторождения (Восточная Сибирь). По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгено-спектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

особенно четко. Это относится к выделению фаз кислотной и щелочной стадий гидротермального метасоматоза и терминальной фазы безводно-газового метасоматоза, с которой связана самородно-металлическая минерали-

зация и С. Последние характеризуются большим разнообразием минерального состава и строения (рис. 34). Прежде всего это шарики (3—6 мкм) К-алюмосиликатного стекла с их характерными атрибутами — нанопоровы-

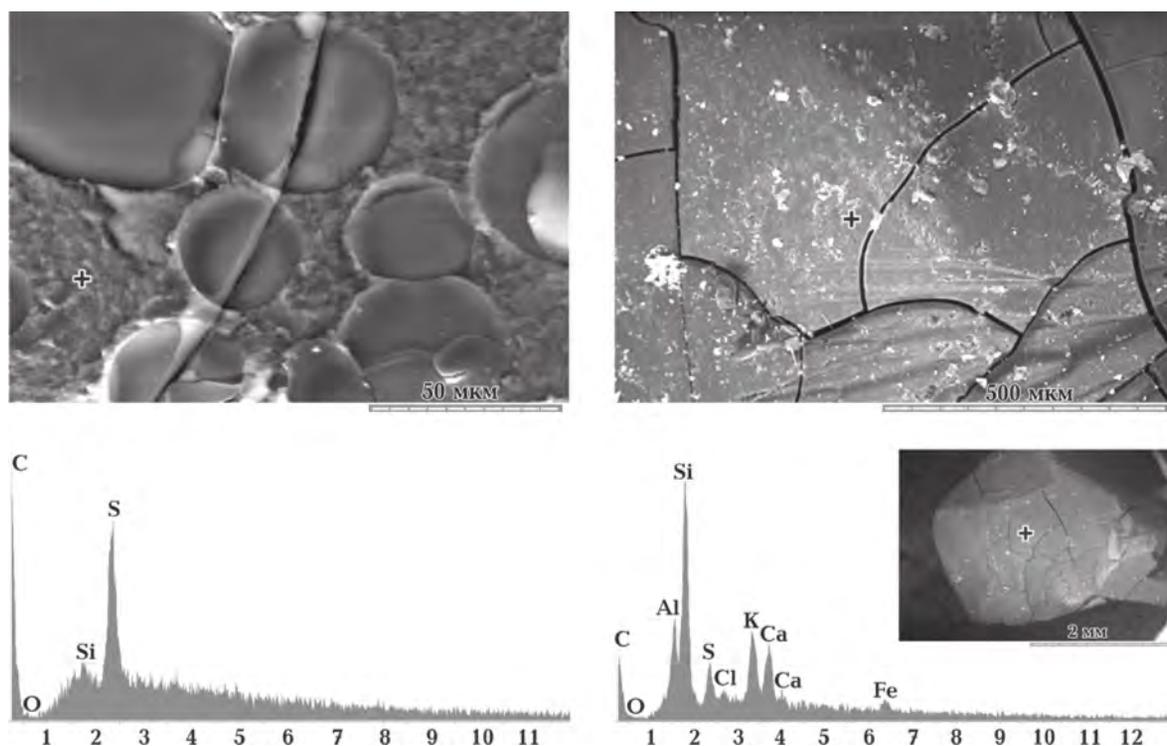


Рис. 30. Сферылы твердого радиоактивного битума — S-содержащего антраксолита (кискеита) в кавернах вторичного карбонатного коллектора Куломбинского нефтяного месторождения. Первичная сферическая форма, метаколлидная трещиноватость, деформации. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

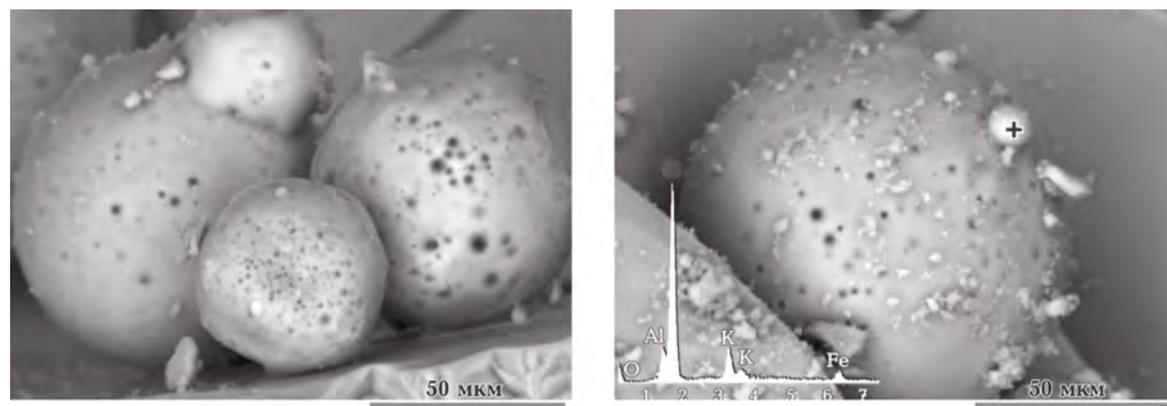


Рис. 31. Сферылы с многочисленными отверстиями дегазации и «дочерними» С в кавернах вторичного карбонатного коллектора Куломбинского нефтяного месторождения. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

ми каналами дегазации и дочерними нано- и микросферылами (0,05—1 мкм) того же состава. Значительная часть алюмосиликатных и существенно кремнеземных стеклянных шариков покрыта самородно-железной оболочкой различной толщины и сплошности. Встречаются также С гораздо более сложного состава и строения. Особый интерес представляют шарики с большим содержанием титана

(наиболее тугоплавкие из описанных С), алюмосиликатными и самородно-железными оболочками и внешним игольчатым углеродистым обрастанием (рис. 35).

Наряду со С указанной размерности (преимущественно 3—6 мкм в диаметре) отмечены гораздо более крупные (100—150 мкм) застывшие капли поликомпонентного (Ti — Cr — Fe — Si, примесь Rh и других платиноидов) рас-

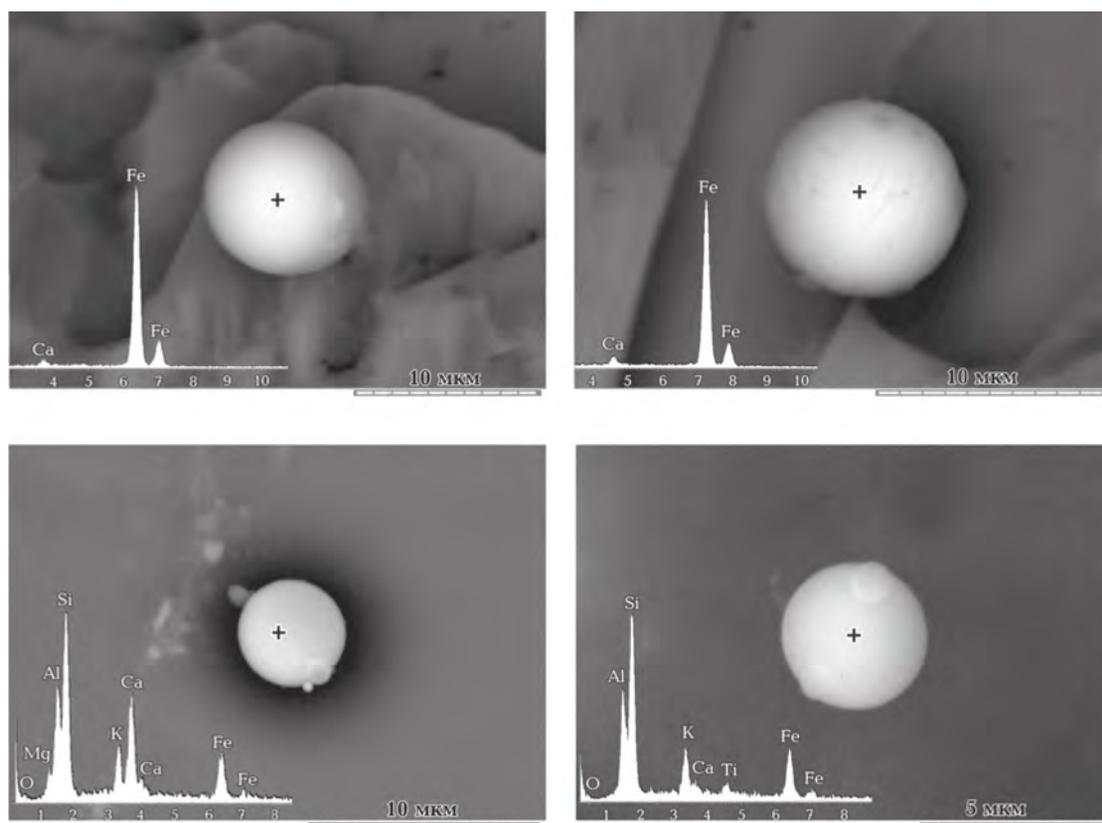


Рис. 32. Сферулы различного состава (К, Са-алюмосиликатное стекло, самородное железо и сочетание этих компонентов в различных соотношениях) в кавернах вторичного карбонатного коллектора Куломбинского нефтяного месторождения. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

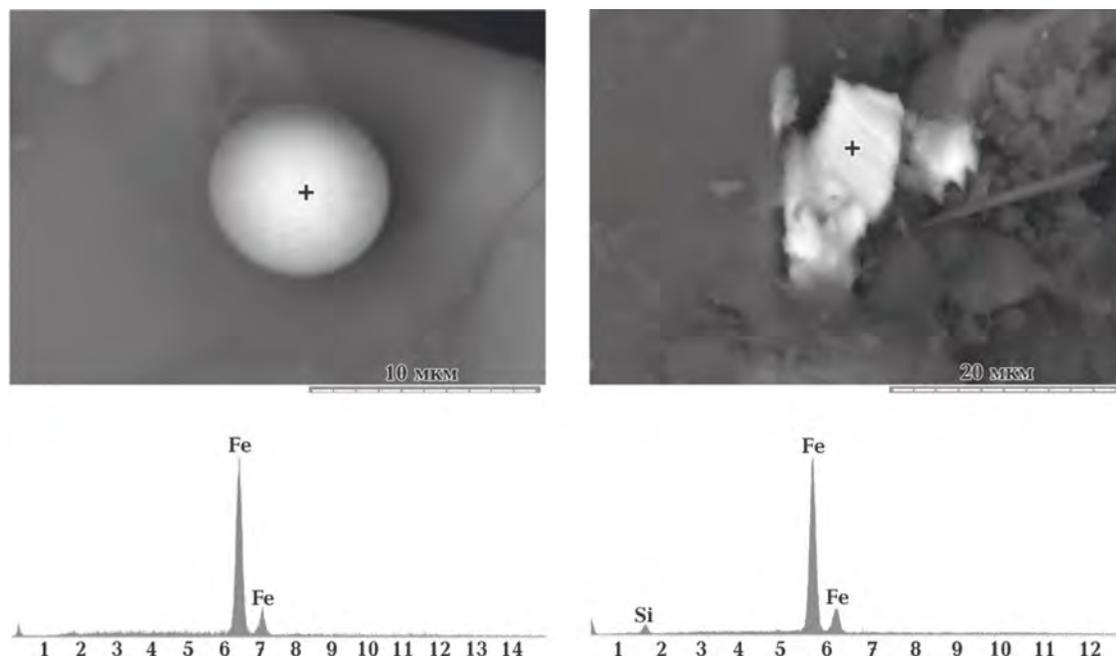


Рис. 33. Самородное железо (в форме: *а* — сферической оболочки, *б* — пластинок в порах вторичного коллектора на субстрате нижнеюрских терригенно-обломочных пород) Талинского нефтяного месторождения (Западная Сибирь, Среднеширотное Приобье, Красноленинский свод). По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А.Е. Лукину).

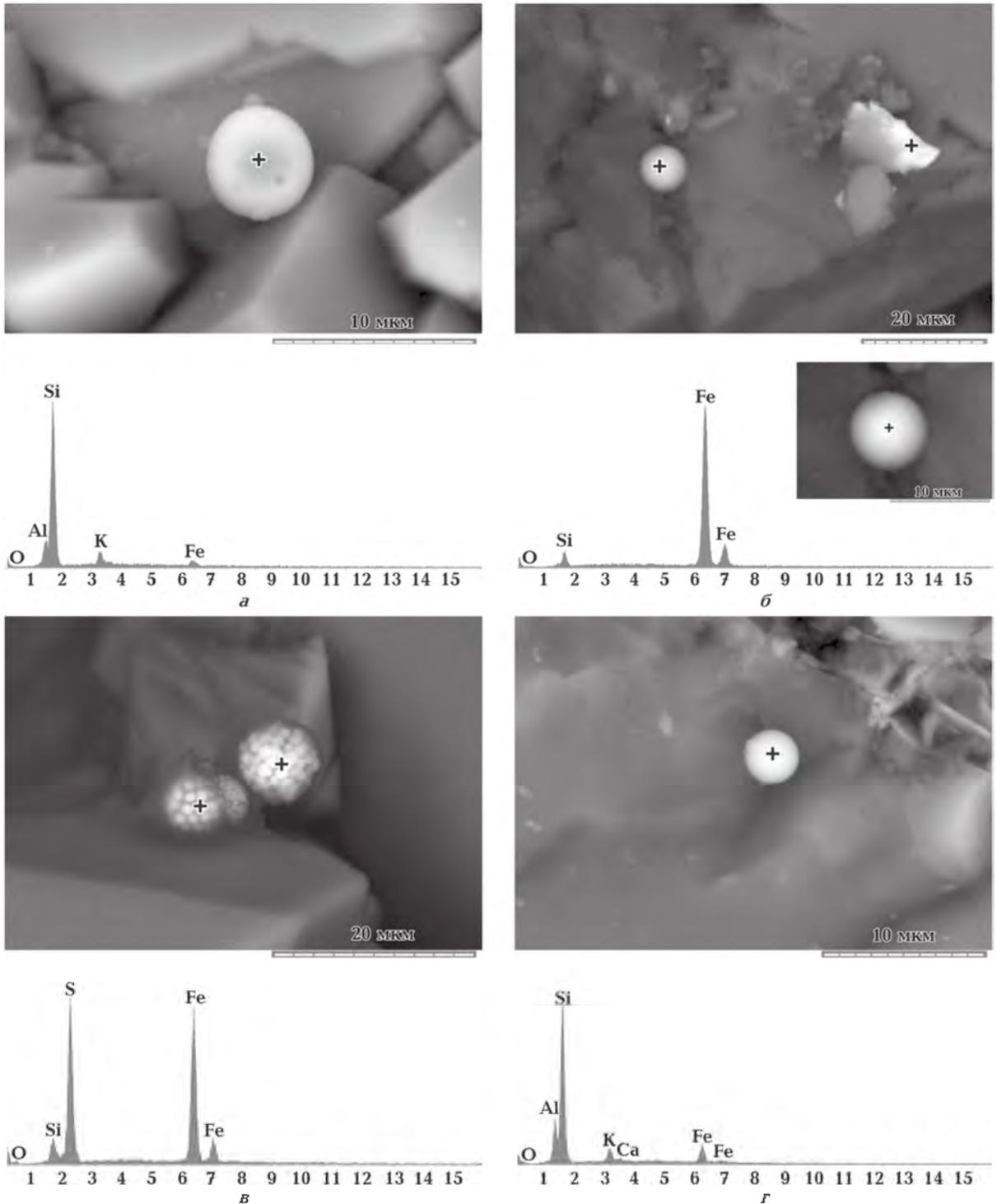


Рис. 34. Сферулы разного состава (самородное железо, К-алюмосиликатные стекла, пирит) в порах вторичных коллекторов-метасоматитов (субстрат — кварцитопесчаники нижнего карбона на больших глубинах в центральной части ДДВ): *а* — Житниковская скв. 434, 4241—4258 м; *б*, *в* — Кисовская скв. 491, 5153—5177 м; *г* — Перевозовская скв. 1, 6245—6256 м. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

плава, которые в результате шокового охлаждения приобрели сложное строение (рис. 36).

Природа сферул. Сейчас, когда накоплено много данных по вещественному составу, мор-

фологии и закономерностям локализации С в природных средах (включая условия, полностью исключающие их техногенную природу), их полигенетический характер не вызывает со-

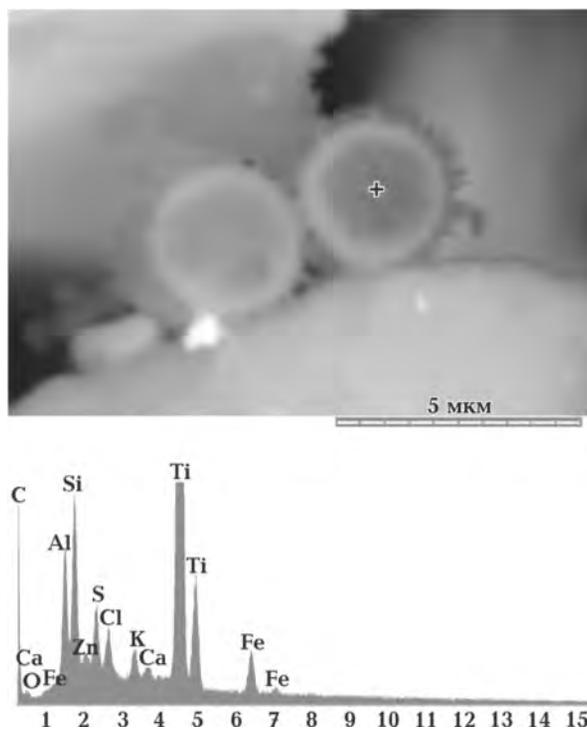


Рис. 35. Сферулы самородного титана с оболочкой сложного состава и периферическим обрастанием игольчатыми кристаллами углерода (полиморфы карбинового типа ?) в поре вторичного коллектора (ДДВ, Комышнянское месторождение, скв. 3, 4567—4584 м). По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

мнений. Вполне понятна и сущность процесса их образования. Все указанные генетические типы С (за исключением осадочных оолитов и пизолитов) при всем многообразии источников вещества и механизмов сферулообразования представляют застывшие капли расплавов различного состава (силикаты, металлы, а также сульфиды, оксиды и т.д.) в очень широком диапазоне температур плавления (от шариков свинца и легкоплавких сплавов до алюмосиликатных стекол, железа, углерода, золота, вольфрама, титана). При этом скорость остывания должна быть достаточно быстрой для образования в гравитационном поле сферических форм, т.е. при ведущей формообразующей роли сил поверхностного натяжения. При этом капля расплава, не успев раскристаллизоваться, становится стеклообразной. Однако, если природа указанных процессов (генерация капель расплавов различного состава и их «скоростная закалка») в реголите Луны, хондритах, импактитах, игнимбритах, а также в трубках взрыва (включая алмазоносные кимберлиты и лампроиты) в целом понятна (хотя, разумеется, требует дальнейшего изучения), то присут-

ствие С тугоплавких веществ в гидротермальных рудных месторождениях и нефтегазоносных коллекторах с точки зрения традиционных представлений о закономерностях рудо- и нефтидогенеза остается неясным.

Сферические частицы из тугоплавких материалов искусственно получают разными методами, которые по принципу образования сферы можно подразделить на три группы [Руденская и др., 2009]: 1) под действием механических сил (дробление, размывание и обработка в вихревых мельницах, окатывание высокоскоростным потоком воды); 2) в результате химических реакций; 3) используя феномен поверхностного натяжения (распыления расплавов, оплавление частиц в электрическом поле или плазменном потоке). К этому можно добавить использование физико-химических процессов коллоидо- и гелеобразования, некоторых физических процессов в газожидкостных системах.

В принципе образование С в природе происходит такими же путями. Хотя применительно к формированию природных сферических частиц тугоплавких веществ основную роль играют явления поверхностного натяжения в чрезвычайно быстро остывающих (скоростная закалка), генерируемых различными способами (ликвация, взрывное разбрызгивание природных расплавов, взаимодействие схлопывающегося кавитационного пузырька с тугоплавкой минеральной микрочастицей — см. ниже) каплях расплавленного вещества.

Кроме того, можно предполагать образование металлических С из газовой фазы (паров соответствующих металлов). Это подтверждается и натурными наблюдениями. Разнообразные сферические частицы золота (массивные золотые шарики, сфероиды с частицами окисленного арсенопирита и других сульфидов в качестве «ядра» и т.п.) в парагенезе с нитевидными кристаллами («усами» или «вискерами») обнаружены в нижних частях линейных кор выветривания, приуроченных к разломным зонам в интенсивно дислоцированных магматических, метаморфических и осадочно-вулканогенных формациях рифея — нижнего палеозоя Полярного Урала [Майорова и др., 2009]. Как известно, нитевидные кристаллы (в частности, серебра и золота) формируются в пористых сферах из газовой фазы, а сфероиды золота сопровождают этот процесс [Малеев, 1971].

Для изучения природы С большое значение имело упоминавшееся открытие микросфе-

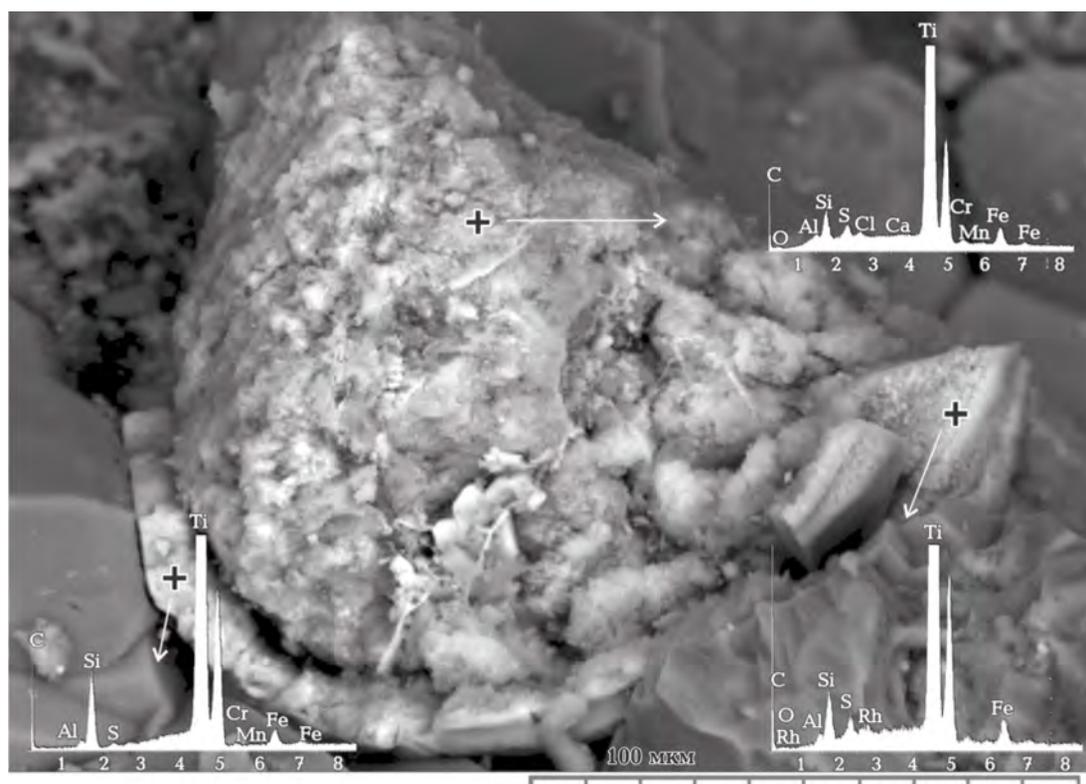


Рис. 36. С в поре вторичного коллектора (ДДВ, Комышьянское газоконденсатное месторождение, скв. 2, 5400—5415 м). Капля высокотемпературного расплава (титан с существенными примесями железа, углерода, а также хрома, марганца, родия), которая в результате шокового охлаждения (с последующим твердофазным распадом и раскристаллизацией) приобрела сложное строение (закалочная корка, отделенная сферической трещиной усадки от поликристаллического пористого ядра). По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

рул в пустотах и трещинах жильного кварца гидротермальных золоторудных месторождений Якутии, Узбекистана и Аляски. Среди них особый интерес представляют микросферы тугоплавких веществ (алюмосиликатных и кварцевых стекол, самородного золота, галенита, антимонита и других сульфидов), учитывая огромное несоответствие температур плавления и образования вмещающего жильно-гидротермального кварца. Указанные месторождения относятся к среднетемпературно-гидротермальному типу. Так, для Нежданинского золоторудного месторождения (Якутия) температура гидротермальных растворов около 250 °С, давление ~1,5 кбар, плотность раствора ~1 г/см³, давление насыщенного пара жидкости при 250 °С должно составлять около 40 баров [Новгородова, Андреев, 2003, с. 669].

Как уже отмечалось, возникновение расплавленных капель в среднетемпературных гидротермальных растворах возможно лишь при резких локальных («точечных») температурных флуктуациях, что послужило основани-

ем для гипотезы о связи таких температурных скачков с «кавитационными явлениями в потоке вскипающих гидротермальных растворов» [Новгородова, Андреев, 2003, с. 669].

Напомним, что впервые явление кавитации в качестве возможной причины «точечного» высокотемпературного минералообразования рассматривалось в связи с синтезом алмазов. В работе [Галимов, 1973] теоретически была показана возможность этого синтеза при возникновении адиабатической кавитации в быстро движущемся кимберлитовом расплаве по каналу переменного сечения. Носителем углерода (газом, заполняющим кавитационный пузырь) предположительно является метан [Галимов, 1981, с. 27] (ранее [Галимов, 1973] предполагалось, что это СО₂). Кавитационный механизм синтеза алмазов из СН₄ хорошо согласуется с данными по изотопии, наличием в алмазах неравновесных газовых включений, парагенезисом их с муассанитом и др. [Галимов, 1981], что в целом характерно для стеклянных С и дисперсных самородно-металлических

частиц [Лукин, 2006, 2009]. Позже были поставлены модельные эксперименты, в ходе которых при возбуждении кавитации в углеводородной среде (в бензоле) были получены тугоплавкие твердые высокоуглеродистые частицы, содержащие наноалмазы [Кудин, Руденко, 2007]. Все они имели практически сферическую форму, т. е. прошли расплавленное состояние. Размеры их в узком интервале от 10 до 17 мкм, что определяет минимальный диаметр полости пузырьков после завершения их адиабатического сжатия (схлопывания), которые были обеспечены воздействием на пузырьки скачка давления на фронте ударной волны, генерируемой в зоне их коллапса [Кудин, Руденко, 2007]. Форма частиц характеризует процесс схлопывания (коллапса) пузырьков как симметричный (мгновенное всестороннее сжатие пузырька до конечного размера без изменения его сферической формы). Наличие в частицах наноалмазов свидетельствует о том, что при этом развиваются давления в десятки кбар. Согласно расчетам, повышению давления до этих величин соответствует сжатие пузырька в 10^5 — 10^6 раз (начальный размер пузырьков, которые в процессе указанного эксперимента генерировались при профилировании соплом, варьировали от 1 до 10 мм). Время прохождения указанной волны (при размере пузырька ~1 мм) около 10^{-6} с, что на три порядка меньше времени асимметричного схлопывания, при котором максимальное давление составляет единицы кбар при температуре около 1000°C . Важным следствием этих процессов является гидрогенизация (в данном случае бензола) за счет освобождения водорода при массовом формировании высокоуглеродистых микросферул [Кудин, Руденко, 2007].

Однако, несмотря на несомненную важность этих результатов, условия кавитации в указанном эксперименте далеки от природных, а с генезисом микросферул в гидротермальных месторождениях вообще не имеют ничего общего. Каких-либо экспериментальных подтверждений возможности кавитации в восходящем потоке быстро движущихся вскипающих гидротермальных флюидов пока нет, поскольку осуществить их гораздо сложнее, чем в безводной неполярной жидкости. В работе [Новгородова, Андреев, 2003] оценочные расчеты подтвердили принципиальную возможность возникновения адиабатических кавитационных явлений на локальных участках сужения гидротермального потока и расширения трещин. Согласно этим расчетам, кри-

тические скорости потока составляют 5 м/с. Фильтрация гидротермальных растворов с такой скоростью возможна именно при трещинной проницаемости, которая при просвете трещин не менее 1 мм может достигать 1 Д и более (на фоне пород с плотной малопроницаемой матричной проницаемостью менее 0,1 мД). Переход от режима медленного просачивания гидротермальных флюидов через плотные породы к быстрой фильтрации по открытым трещинам приводит к резкому снижению локального давления, вскипанию жидкости, а при восстановлении давления в результате заполнения трещинных каналов — к кавитационному сжатию пузырьков пара. Здесь следует учитывать разработанную автором ранее [Лукин, Ларин, 2003] классификацию диаклазов с выделением адиабатической трещиноватости. Именно адиабатические трещины, формирование которых сопровождается образованием примазок и прожилков специфических поликомпонентных минеральных ассоциаций — пригожинитов [Лукин, 2000], а не уже «готовые», т. е. образовавшиеся до восходящей миграции высокоэнталийных флюидов диаклазы должны играть особую роль в резком ускорении фильтрации флюидов. К сожалению, этот определяющий фактор (разница между образующейся в процессе восходящей миграции высоконапорных высокоэнталийных флюидов адиабатической трещиноватостью и ранее сформированными трещинами скалывания или разрыва тектонической и иной природы) не учитывается при разработке теории, описывающей кавитационный механизм формирования нано- и микросферул в гидротермальных флюидах. Наиболее полный вариант этой теории, «учитывающей как характерные размеры кавитационных пузырьков и их эволюцию, так и динамику нагрева частиц в кавитационных пузырьках», представлен в работе [Адушкин и др., 2006]. На ее основе была дана оценка максимальных размеров кавитационных пузырьков и С, образующихся в результате кавитационного плавления частиц. При этом отмечалась возможность формирования наносферул также за счет абляции перегретого вещества с поверхности частиц. При этом особое внимание было уделено зависимости параметров механизмов и продуктов этого кавитационного процесса в гидротермальных процессах от глубины залегания вмещающих пород (рис. 37). Полученные зависимости представляют интерес с точки зрения закономерностей образования

сферических частиц во вторичных коллекторах нефти и газа. Следует отметить, что натурные наблюдения подтверждают возможность кавитационно-абляционного механизма образования сферических частиц тугоплавкого вещества как в указанных коллекторах, так и в пригужинитах, в частности в ТППВ и шунгитсодержащих породах (рис. 38, 39).

Действительно, гидротермальные системы характеризуются, как известно, нестационарным характером. На турбулентный характер их восходящего струйного течения указывал Г. А. Поспелов [Поспелов, 1973]. Появление газовых «пузырей» по мере фазового расслоения флюида, процессов минералообразования, а главное — импульсной подпитки гидротермальных систем глубинными флюидами инициирует взрывные явления, о чем свидетельствуют свойственные зонам гидротермального оруденения взрывные брекчии и адиабатическая трещиноватость [Лукин, 1997]. Другим фактором нестационарного характера и резких колебаний скоростей движения гидротермальных растворов является смена режима медленного просачивания по капиллярным и субкапиллярным поровым каналам к струйной миграции по открытым трещинам. По расчетам [Адушкин и др., 2006] заполнение открытых (*точнее раскрывающихся* — А.А.) трещин происходит практически мгновенно, а скорость движения возрастает на пять порядков и при градиенте давления 1250 бар и раскрытости трещин 10 см может достигать 80 км/с. Принципиальная возможность столь резких флуктуаций скоростей фильтрации флюидов создает предпосылки, с одной стороны, для импульсного внедрения (с гидравлическими ударами и дроблением пород) продуктов ликвации кимберлитовых и других глубинных расплавов, а с другой — для явлений кавитации. Это позволяет в какой-то мере объяснить указанные парадоксы феномена С тугоплавких (алюмо) силикатных, кварцевых и металлических стекол в ассоциации с низко- и среднетемпературной минерализацией в рудоносных и нефтегазоносных породах-коллекторах.

Для понимания механизмов образования тугоплавких минеральных С весьма важен феномен природных твердых пен. Показательным природным экспериментом по образованию С являются петрофульгуриты. Эта разновидность фульгуритов образуется при разрядах молний на обнаженную скальную поверхность твердых горных пород, локализуясь на ней в виде сферических стекольных капель и корок

[Лысюк, 2009]. Последние частично представляют собой вспененный расплав, в котором наряду с ячейками присутствуют и изолированные С различного диаметра (рис. 40).

Наиболее ярко взаимосвязь фоссилизированных пен и С проявляется в шунгитах и эксплозивных вулканитах. Как известно, форма ячеек в пенах (аналогах концентрированных эмульсий, дисперсной фазой в которых является не жидкость, а газ) зависит от кратности пены (отношение объема пены к объему пенообразующего раствора) и ее устойчивости [Кругляков, Ексерова, 1990]. Низкократные кратковременно существующие пены характеризуются сферической формой ячеек, тогда как для высокократных относительно устойчивых пен характерна ячеистая пленочно-канальная структура, ячейки которой характеризуются формой многогранников (пентагон-додекаэдров). Природные твердые пены, общеизвестным примером которых является пемза, характеризуются деформированными вытянутыми ячейками. Такие ячейки характерны для твердых пен, установленных автором в шунгитсодержащих породах (рис. 41). Повидимому, первоначальные жидкие пены образовывались здесь благодаря импульсному режиму формирования и высокому содержанию во флюидах поверхностно-активных веществ (высокомолекулярных соединений типа асфальтенов). Природные пены представляют собой весьма эфемерные образования и бесследно исчезают (исключением являются эксплозивные вулканиты, а также шунгитсодержащие породы и некоторые разновидности твердых битумов). Однако роль процессов пенообразования в гидротермальных системах, а также при струйно-инжекционном формировании углеводородных залежей, по-видимому, была велика.

Здесь возникает сложная проблема оценки кавитационных явлений в пенах. Как протекают процессы кавитации в ансамбле газовых пузырьков? Возможно ли одновременное схлопывание множества пузырьков-ячеек, разделенных тонкими пленками дисперсионного флюида? На эти вопросы пока нет ответов. Даже при реальности кавитации в изолированных пузырьках данный механизм пока не позволяет объяснить массовую генерацию С. Доказательства возможности массового схлопывания газовых пузырьков во вспененных (при резких изменениях гидродинамического и термодинамического режимов в процессе восходящей миграции) глубинных восстанов-

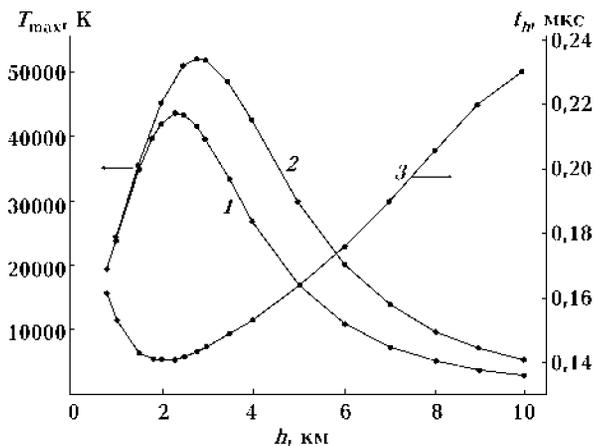


Рис. 37. Зависимость T_{\max} в кавитационном пузырьке в момент его наибольшего сжатия (кривые 1 и 2), а также времени t_h существования $T > 1350$ К (кривая 3) от глубины [Адушкин и др., 2006].

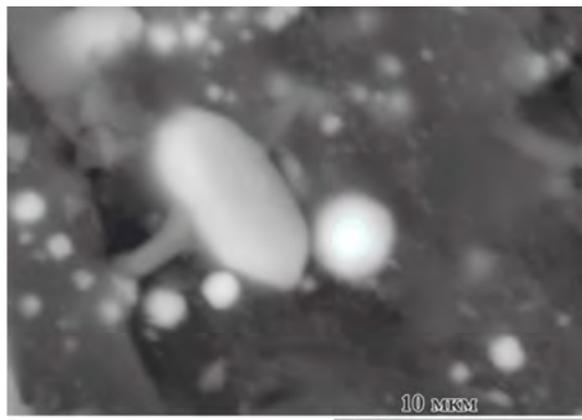


Рис. 39. Скопления С различного состава (силикатное стекло, самородные металлы, стеклоуглерод и т. д.) в инъекциях ТППВ по трещинам флюидоразрыва. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) (по А. Е. Лукину).

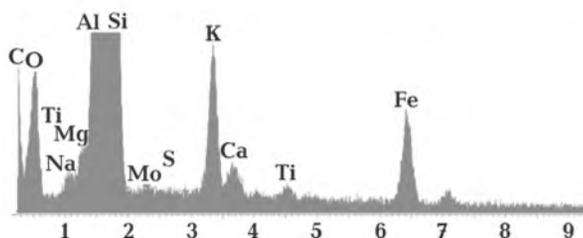
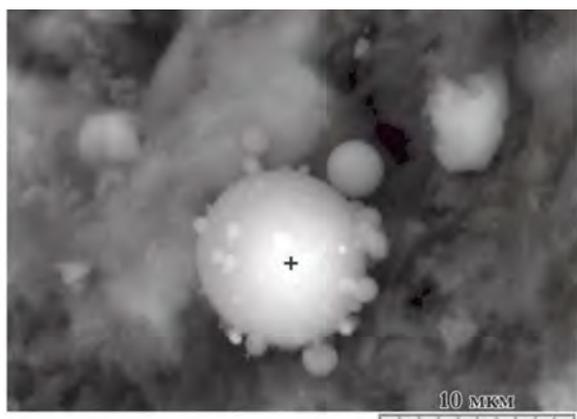


Рис. 38. Обилие «дочерних» С на «базовой» С (алюмосиликатное стекло, самородное железо, стеклоуглерод) в карельском шунгите. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) [Лукин, 2005].

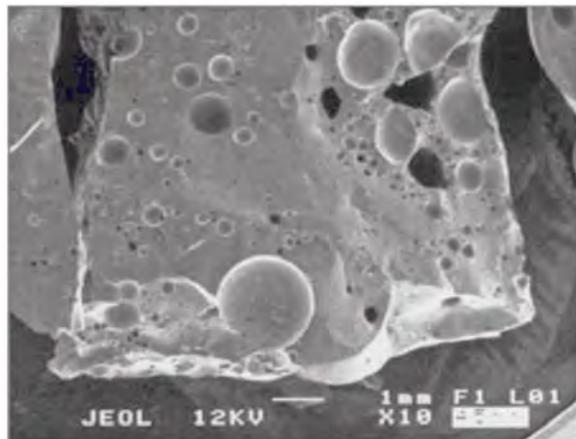


Рис. 40. Структура петрофульгуритового стекла и включения в нем по данным сканирующей электронной микроскопии [Лысюк, 2009].

ленных поликомпонентных флюидах, рудно-силикатных расплавах и гидротермальных растворах будут означать существенный прогресс в решении проблемы генезиса тугоплавких минеральных С. Пока же, основываясь на данных о локализации С в кимберлитах и игнимбритах (см. выше) и результатах указанных ориентировочных расчетов [Новгородова, Андреев, 2003; Адушкин и др., 2006], можно вполне опре-

деленно рассматривать присутствие их скоплений как индикатор весьма неравномерных (в определенные моменты чрезвычайно высоких) скоростей импульсной миграции флюидов по сквозьформационным флюидопроводящим системам [Лукин, 2004а].

В связи с широким распространением в нефтегазоносных вторичных коллекторах-метасоматитах дисперсных самородно-металлических частиц и стеклянных С различного состава, а также учитывая независимые данные об их молодом (постмиоценовом) возрасте, заслуживают внимания представления Е. Г. Пескова о связи «стекло» с глубинными углеводородами [Песков, 2000]. Речь идет о распространенных на огромных территории

ях Евразии и Северной Америки (преимущественно на территориях нефтегазоносных регионов) в плиоцен-четвертичных отложениях своеобразных пород, которые называются «вулканическими пеплами» или «стеклами». Согласно работе [Песков, 2000, с. 110], это низкотемпературные метасоматические образования, связанные с процессами дегазации Земли — «глубинными флюидными потоками, несущими наряду с углеводородами также щелочи, алюминий и кремний». На основании детального изучения уникального месторождения плейстоценовых стекол-хасынитов (в 70 км к северу от Магадана, на левом притоке р. Хасын) этот исследователь пришел к выводу, что «хасыниты» (белые сыпучие тонкозернистые породы, состоящие из разнообразных по форме, в том числе и сферических, частиц изотропного стекла алюмосиликатного состава) метасоматически заместили плиоцен-плейстоценовые валунно-галечные отложения [Песков, 2000]. Такова же, по его мнению, природа плиоцен-четвертичных «вулканических пеплов» различных нефтегазоносных регионов Евразии. На связь их с глубинными разломами, грязевым вулканизмом и нефтегазоносностью обращали внимание еще в пер-

вой половине прошлого века А. П. Герасимов, В. Б. Порфирьев, Л. Г. Ткачук, С. В. Альбов и др. Е. Г. Песков, подчеркивая связь этого явления с нефтегазоносными регионами, отмечает, что «в тех редких случаях, когда рассматриваемые «пеплы» («стекла») не обнаруживают видимой связи с нефтью..., приходится думать, что летучие углеводороды ушли в атмосферу («пеплы» Воронежской области)» [Песков, 2000, с. 208]. Если учесть нефтегазоносность разуплотненных докембрийских кристаллических пород в зоне сочленения Воронежской антеклизы и Днепровско-Донецкого авлакогена и наличие стеклянных ноздреватых (высокая газоносность расплавов) шариков в этих коллекторах (см. выше), эта оговорка приобретает более глубокий смысл.

Учитывая данные экспериментов по плазменной сфероидизации тугоплавких материалов [Руденская и др., 2009], наряду с ликвиацией расплавов, кавитацией газовых пузырьков и т. п., возможны и другие механизмы образования природных С. Особый интерес в этом отношении могут представлять плазменные явления. Неоднократно упоминавшийся в настоящей статье и более подробно охарактеризованный ранее [Лукин, 2000, 2006, 2009] сверхсжатый насыщенный самороднометаллическими микро-, наночастицами и кластерами суперглубинный флюид, сопровождающий зарождение и эволюцию плюмов, по своим термодинамическим физико-геохимическим показателям должен быть близок к так называемой неидеальной плазме [Фортов и др., 2004]. При этом наряду с плазменными большую роль в глубинной флюидодинамической петрологии и геохимии должны играть также квазиплазменные явления. Здесь уместно вспомнить о таком явлении, как шаровая молния — все еще загадочном образовании сферической формы с аномально высоким электрическим зарядом и огромной концентрацией энергии в ограниченном объеме (шар диаметром 28 ± 4 см). Не рассматривая различные плазменные модели этого феномена (большинство исследователей считают, что шаровая молния образована неидеальной плазмой), отметим, что, согласно современным данным [Смирнов, 1987], ее активное вещество образовано сгустком нитевидных аэрозолей. Такой сгусток не разрушается конвективными воздушными потоками. Его электрический заряд обуславливает поверхностное натяжение, которое придает ему сферическую форму и не позволяет схлопнуться. В основе данной модели лежат наблюдения

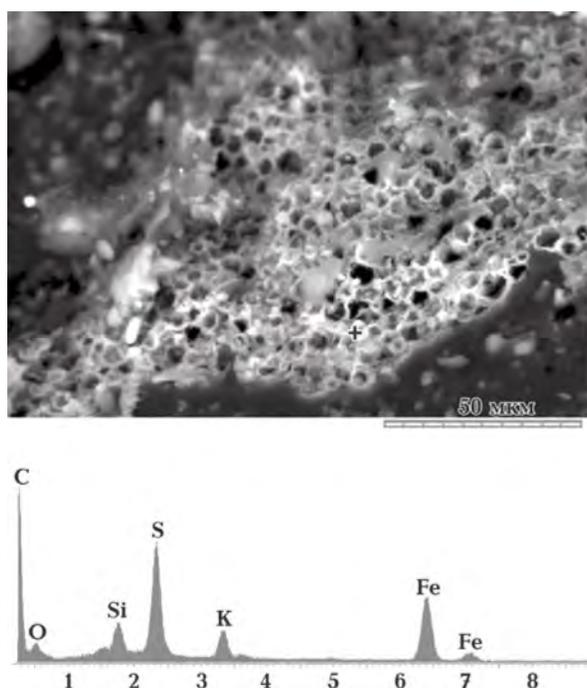


Рис. 41. Фоссилизированная пена (глобулярно-ячеистая структура) различного состава (стеклоуглерод, алюмосиликатное стекло, сульфиды и др.) в карельском шунгите. По данным электронной микроскопии (РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом) [Лукин, 2005].

над структурообразованием при остывании паров металлов, в результате чего возникает не структура клубка нитей, а особая ветвистая структура (фрактальный кластер) — рыхлая система связанных между собой частиц. Фрактальные кластеры возникают при ассоциации частиц аэрозолей в газе, гелеобразовании или коагуляции коллоидных растворов, полимеризации, различных гидродинамических и биофизических явлениях [Смирнов, 1987]. Их особенностью является сочетание относительной устойчивости (прочности) с проницаемостью, что обуславливает гетерогенно-фазовое состояние (газ — твердое тело), необходимое для химических реакций (для шаровой молнии это взаимодействие молекул озона с поверхностью твердых частиц). Возможно, что образование фрактальных кластеров в потоке (супер)глубинного флюида, рудно-силикатных расплавах, фильтрующихся гидротермальных растворах (при резких изменениях режима их течения), а также при струйно-инжекционной миграции жидких и газообразных углеводородов — это широко распространенное явление и они играют роль промежуточных структур различных образований, включая С, магнитные шарики в нефтях и т. д. При этом следует учитывать, что фрактальные кластеры благодаря химическим преобразованиям в гетерогенно-фазовой среде превращаются в плотные минерализованные, металлизированные и т. п. сгустки, в частности, образующие ядра С.

Возвратимся к аналогии между суперглубинным флюидом (сверхсжатый газ, насыщенный кластерами и металлическими микро-, наночастицами) и неидеальной плазмой. Если рассматривать самородно-металлические микро- и нановключения, парагенетичные С как трассеры суперглубинных флюидов, очаги генерации которых приурочены к границе ядро — мантия (слой D») [Лукин, 2009, 2010], то можно предполагать участие в их формировании явлений плазменной сфероидизации [Руденская и др., 2009]. Последняя широко применяется в современных технологиях (порошковая металлургия, плазменное диспергирование керамики, высокотемпературных сплавов и т. д.). Сфероидизация частиц тугоплавких материалов (карбиды титана и вольфрама, бориды циркона и т. п.) в потоке неидеальной плазмы также происходит путем их оплавления и практически мгновенного остывания, т. е. тоже при ведущей роли фактора поверхностного натяжения. По данным [Руденская и др., 2009, с. 78], сфероидизация частиц керамики (и

различных тугоплавких сплавов) происходит за 10^{-6} с⁵, поэтому «все расплавившиеся частицы, генерирующие дочерние сфероиды, имеют сферическую форму, в то время как базовые частицы процесса распыления характеризуются как сферической, так и эллипсоидальной формой». В результате этих экспериментальных исследований установлено новое явление — «импульсное деление плазменных сфероидов» [Руденская и др., 2009, с. 76]. Сущность его заключается в выделении из частицы, прошедшей стадию сфероидизации в плазменном потоке, более легких частиц (менее 80—100 мкм) за счет конвективного движения в капле расплава (рис. 42). Это имеет важное значение как для физического материаловедения и порошковой металлургии (варьирование дисперсности частиц тугоплавких веществ), так и для понимания процессов образования природных сферических микро- и наночастиц. Впервые описанный в настоящей статье феномен выталкивания «дочерних» микро- и наносферул из «базовой» частицы (см рис. 12, 15, 21, 32) позволяет предположить широкое участие генерируемых взрывными явлениями плазменных потоков (импульсных плазменных инъекций) в эндогенных процессах. Это, прежде всего, сам суперглубинный флюид, представляющий собой поликомпонентный (о наборе элементов в нем можно судить по химическому составу инъекций ТППВ и разнообразию самородно-металлических частиц в формациях нефтегазоносных бассейнов) сверхсжатый газ С — N — S — H и его дериваты (в частности, пары металлов, в которых, согласно теоретическим и экспериментальным данным, вблизи линии насыщения возникают кластеры и жидкоталлические капли).

Заключение. Происхождение эндогенных С необходимо рассматривать совместно с генезисом их постоянных спутников — частиц самородных металлов (интерметаллидов, природных сплавов), а также карбидов, силицидов и других индикаторов (супер)глубинных флюидов. Их генерация связана с различными фазами тектонической эволюции плюмов. Как отмечалось ранее [Лукин, 2009], идентичность

⁵ Эксперименты по скоростной закалке капель металлических расплавов (с целью получения стеклообразных металлов) свидетельствуют о том, что скорость охлаждения на 1000°C в миллисекунду достаточна для подавления процесса кристаллизации у многих металлов и сплавов [Беленький, 1987]. Их дальнейшая структурная эволюция зависит от возраста и конкретных геологических условий.

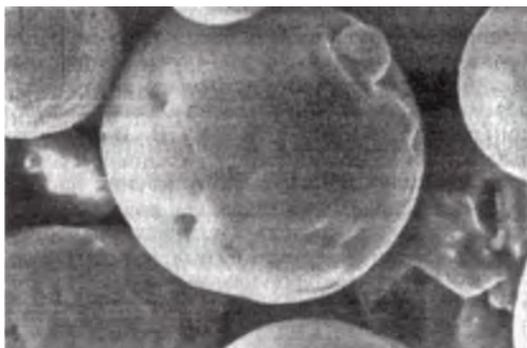


Рис. 42. Образование дочерней С в экспериментах по плазменной сфероидизации тугоплавких материалов по данным электронной микроскопии [Руденская и др., 2009].

самородно-металлических ассоциаций, независимо от возраста и вещественного состава вмещающих пород, указывает на общий основной источник металлов, связанных с возникновением суперплюмов на границе ядро—мантия. Главными механизмами рассеивания этих частиц в породах вмещающих и вышележащих формаций являются взрывы газовых пузырей, возникающих по мере подъема плюма, что подтверждается данными о химическом, размерном, структурном разнообразии указанных частиц, присутствии среди них сростков геохимически несовместимых в земной коре элементов и другими признаками нестационарного и стохастического характера процессов генерации всех этих частиц—трассеров (супер) глубинных флюидов [Лукин, 2009].

В свое время было выделено четыре основных механизма образования самородно-металлических включений в породах сквозьформационных флюидопроводящих систем литосферы, «корни» которых связаны с плюмами [Лукин, 2004а, 2006, 2009]:

- генерация при взрывах на границе ядро—мантия непосредственно в жидком ядре — слое D (при возможно большой роли процессов плазменной сфероидизации) и транспортировка их во взвешенном состоянии потоком сверхсжатого газа (частицы со структурами твердофазового распада, каплеподобные частицы с эвтектическими структурами);
- ликвационная дифференциация рудно-силикатных расплавов в процессе их подъема, дегазации и вскипания;
- кавитация во время вскипания флюида (металлические частицы химически чистого железа, а также других металлов);
- сублимация из газа непосредственно в коллекторе (волокнистые, лучистые, иголь-

чатые, дендритоподобные агрегаты, а также пленки на различных минералах);

- взаимодействие растворимых в газе соединений металлов (с кремнием, углеродом, хлором, фтором, кислородом, серой) с флюидопородными системами литосферы, их участие в процессах минералообразования.

Образование С, судя по их составу, строению и парагенетическим связям с самородно-металлическими системами, было обусловлено этими же механизмами.

Наиболее ранние С первоначально самородно-металлического состава (шарики Fe и продукты их последующего диффузионного окисления $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$, а также Ni, Au, Zn и др.) связаны с взрывными процессами на границе ядро—мантия («взрывной» старт плюмтектоники) и представляют собой застывшие брызги расплавленных металлов. Появление силикатных и гетерогенных силикатно-металлических С связано с вторжением плюма в мантию и возникновением очагов магмы. Мантийный расплав, вовлекаемый в восходящий плюм, который с физико-геохимической точки зрения представляет собой поликомпонентный восстановленный сверхсжато-газовый флюид [Лукин, 2009], а с физической — тороидальный вихрь [Кузнецов, 2008], в зависимости от условий его возникновения и конкретных геологических условий может инициировать: 1) трубки взрыва; 2) взрывно-вулканические очаги; 3) дифференцированные интрузии. Во всех указанных случаях ликвационные процессы генерируют С. Наиболее интенсивно это происходит в первом и втором случаях, о чем свидетельствуют закономерности локализации С в кимберлитах и игнимбритах. Высокие скорости подъема расплавов и турбулентный характер движения способствуют их интенсивной ликвации, многократным фазам дегазации и вскипания. Генерация С связана как с ликвацией, так и, возможно, с массовой кавитацией газовых пузырьков. Следует также учитывать роль флотационных процессов и вспенивающихся (вскипающих) расплавов в переносе С (и самородно-металлических частиц), благодаря чему возникает опережающая подъем расплава волна их газовой транспортировки и «заражения» пород указанными частицами. Это позволяет объяснить появление С (в ассоциации с частицами самородных металлов и другими микро- и наноиндикаторами миграции глубинных флюидов) в шунгитовых и руднобитумных залежах, гидротермальных жилах, нефте- и га-

зоносных коллекторах. Особого внимания заслуживает предположение о возможном участии в формировании С тугоплавких веществ процессов плазменной сфероидизации.

Присутствие С (и самородно-металлических частиц) в различных вторичных коллекторах нефтидов может рассматриваться как «улика» (пользуясь известной метафорой Н.Б. Васюковича применительно к биомаркерам в нефтях) участия глубинных флюидов в их формировании. Здесь проявляется максимальное опережение «головки» плюма восходящим газовым потоком, благодаря чему несоответствие температур формирования С тугоплавкого минерального вещества и условий их локализации проявляется наиболее контрастно.

Список литературы

- Агушкин В. В., Андреев С. Н., Попель С. И. Формирование нано- и микросферул минералов в рудных месторождениях в зависимости от глубины залегания вмещающей породы // Геология рудных месторождений. — 2006. — **48**, № 3. — С. 273—280.
- Андреева Е. Д., Буханова Д. С., Коновалова Н. С. Новые данные о сульфидных двухюрточной гидротермальной системы (Центральная Камчатка): Материалы VI регион. науч. конф. «Исследования в области наук о Земле». — Петропавловск-Камчатский, 2008. — С. 5—21.
- Арефьев М. П., Шкурский Б. Б. Высокотитановые железные сферулы из пограничных пермотриасовых отложений Московской синеклизы: Материалы Всеросс. совещания «Ленинградская школа литологии». — Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2012. — С. 33—36.
- Бекеша С., Яценко І, Білик Н., Дацюк Ю., Дручок Л. Особливості хімічного складу силікатних мікросферул із експлозивних та вулканогенно-осадових формацій України // Мінерал. збірник. — 2011. — № 61. — Вип. 1—2. — С. 134—145.
- Беленький А. Я. Стеклообразные металлы // Природа. — 1987. — № 2. — С. 80—88.
- Галимов Э. М. Кавитация как механизм синтеза природных алмазов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1973. — № 1. — С. 3—15.
- Галимов Э. М. Модель кимберлитового магматизма и алмазообразование: Тез. докл. Всесоюз. совещания по геохимии углерода. — Москва: ГЕОХИ, 1981. — С. 26—29.
- Главатских С. Ф., Трубкин Н. В. Находка шунгита в продуктах эксгальции большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. АН СССР. — 2000. — **371**, № 5. — С. 655—658.
- Гребенников А. В., Щека С. А., Карабцов А. А. Силикатно-металлические сферулы и проблема механизма игнимбритовых извержений (на примере Якутинской вулcano-тектонической структуры) // Вулканология и сейсмология. — 2012. — № 4. — С. 3—22.
- Гуров Е. П., Гожик П. Ф. Импактное кратерообразование в истории Земли. — Киев: Наук. думка, 2006. — 216 с.
- Изох Э. П., Ле Дых Ан. Тектиты Вьетнама: гипотеза кометной транспортировки // Метеоритика. — 1983. — Вып. 42. — С. 158—169.
- Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорган. химии. — 1994. — № 1. — С. 31—35.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. — Москва: Наука, 1969. — 57 с.
- Кругляков П. М., Ексерова Д. Р. Пена и пенные пленки. — Москва: Химия, 1990. — 432 с.
- Кудин А. М., Руденко Б. А. Гидрогенизационный процесс при адиабатической кавитации в углеводородной среде // Докл. РАН. — 2007. — **417**, № 1. — С. 87—89.
- Кузнецов В. В. К вопросу о физике плюма // Геофиз. журн. — 2008. — **30**, № 6. — С. 76—92.
- Лесин В. И., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б. Магнитные наночастицы в нефти // Нефтехимия. — 2010. — **50**, № 2. — С. 114—117.

- Лукин А. Е. Инъекции глубинного углеводородно-полиминерального вещества в глубокозалегающих породах нефтегазоносных бассейнов: природа, прикладное и гносеологическое значение // Геол. журн. — 2000. — № 2. — С. 7—21.
- Лукин А. Е. Литогеохимические факторы нефтегазонакопления в авлакогенных бассейнах. — Киев: Наук. думка, 1997. — 224 с.
- Лукин А. Е. О включениях природного соединения кальция и углерода в минеральных образованиях, связанных с внедрением суперглубинных флюидов // Доп. НАН України. — 2007. — № 1. — С. 122—130.
- Лукин А. Е. О происхождении нефти и газа (геосинергетическая концепция природных углеводородно-генерирующих систем) // Геол. журн. — 1999. — № 1. — С. 30—42.
- Лукин А. Е. О происхождении шунгитов // Геол. журн. — 2005. — № 4. — С. 28—47.
- Лукин А. Е. О сквозьформационных флюидопроводящих системах в нефтегазоносных бассейнах // Геол. журн. — 2004а. — № 3. — С. 34—45.
- Лукин А. Е. О явлениях самоорганизации при импульсном внедрении глубинных углеводородсодержащих флюидов // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень: Материалы Междунар. симпозиума. — Санкт-Петербург, 2002б. — С. 32—41.
- Лукин А. Е. Проблемы нефтисинергетики — нелинейной геологии нефти и газа // Геол. журн. — 2004б. — № 1. — С. 21—39.
- Лукин А. Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов — трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. — 2009. — 31, № 2. — С. 61—92.
- Лукин А. Е. Самородные металлы и карбиды — показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн. — 2006. — № 4. — С. 17—46.
- Лукин А. Е., Ларин С. Б. Генетические типы трещиноватости пород глубокозалегающих нефтегазоносных комплексов // Геол. журн. — 2003. — № 3. — С. 9—25.
- Лукин А. Е., Зоценко Н. А., Харахинов В. В. Литогеохимические факторы формирования нефтисинергетических метасоматических доломитов рифея восточной Сибири // Геол. журн. — 2009. — № 1. — С. 7—24.
- Лукин А. Е., Лукина О. И., Самойленко И. И. Природа фрамбоидального пирита // Геолог Украины. — 2007. — № 3. — С. 16—31.
- Лукин А. Е., Лысенко В. И., Лысенко Н. И., Наумко И. М. О природе гераклитов // Геолог Украины. — 2006. — № 4. — С. 23—39.
- Лысюк А. Ю. Петрофульгуриты: электроатмосферная дифференциация вещества // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2009. — № 5. — С. 14—17.
- Майорова Т. П., Артеева Т. А., Филиппов В. Н. Нитевидные кристаллы и сферические частицы самородного золота рудопоявления Нияхойское-21 (Манитаньрд, Полярный Урал) // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2009. — № 5. — С. 11—14.
- Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. — Москва: Наука, 1971. — 199 с.
- Марченко А. Г., Лавриненко А. И., Шибко В. С. Находка шунгита в палеозойских породах Восточного Казахстана // Докл. АН СССР. — 1979. — 242, № 2. — С. 455—459.
- Махлаев А. В., Голубева И. И. Являются ли кимберлиты магматическими породами? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2007. — № 12. — С. 6—12.
- Мохов А. В., Карташов П. М., Богатиков О. А. Луна под микроскопом. — Москва: Наука, 2007. — 127 с.
- Новгородова М. И., Андреев С. Н. Кавитационные эффекты в образовании минеральных микросферул в гидротермальных растворах // Докл. РАН. — 2003. — 389, № 5. — С. 669—671.
- Новгородова М. И., Гамянин Г. Н., Жганов Ю. Я., Агаханов А. А., Дикая Т. Микросферулы алюмосиликатных стекол в золотых рудах // Геохимия. — 2003. — № 1. — С. 83—93.
- Песков Е. Г. Геологические проявления холодной дегазации Земли. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2000. — 279 с.
- Поспелов Г. А. Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза. — Новосибирск: Наука, 1973. — 355 с.
- Пушкарев Е. В., Аникина Е. В., Гарули Дж., Заккарин Ф. Хром-платиновое оруденение нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. — 2007. — № 3. — С. 28—65.
- Руденская Н. А., Швейкин Г. П., Соколова Н. В., Руденская М. В. Импульсное деление плазменных сфероидов // Докл. РАН. — 2009. — 429, № 1. — С. 76—78.
- Самородное минералообразование в магматическом процессе. — Якутск: Якут. фил. СО АН СССР, 1981. — 208 с.

- Сандимирова Е. И., Главатских С. Ф., Рычагов С. Н. Магнитные сферулы из вулканогенных пород Курильских островов и Южной Камчатки // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2003. — № 1. — С. 135—139.
- Семененко В. П., Соботович Э. В., Тертычная В. В. Метеориты Украины. — Киев: Наук. дамка, 1987. — 207 с.
- Смирнов Б. М. Шаровая молния — что же это такое? // Природа. — 1987. — № 2. — С. 15—26.
- Толковый словарь английских геологических терминов / Под ред. М. Гера, М. Мак-Афа, К. Вульфа. — Москва: Мир, 1977. — Т. II. — 575 с.
- Фортон В. Г., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы // Учеб. пособие. — Москва: Физматлит, 2004. — 528 с.
- Фрондел Дж. Минералогия Луны. — Москва: Мир, 1978. — 333 с.
- Харахинов В. В., Шленкин С. И. Нефтегазоносность докембрийских толщ Восточной Сибири. — Москва: Научный мир, 2011. — 416 с.
- Хонгры // БСЭ. — 1978. — Т. 28. — С. 353.
- Шафрановский Г. И., Зинченко В. Н. Сфероиды из пород кимберлитовой трубки Катока (Северо-Восточная Ангола): Материалы Междунар. научн. конф. — Санкт-Петербург, Федоровская сессия. — 2010. — С. 63—69.
- Штеренберг Л. Е., Воронин Б. И. Обломки самородной меди и сплава медь-цинк в осадках ст. 674 (Северо-Восток Тихого океана) // Морская геология. — 1994. — 34, № 1. — С. 121—126.
- Юшкин Н. П. Травертино-терассовый тип оолитов (Альпы, Швейцария) // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2009. — № 7. — С. 8—12.
- Яценко И. Г., Бекеша С. Н., Варичев А. С. Микросферулы и шлакоподобные частицы эндогенного происхождения в вулканогенно-осадочных формациях Украины // Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Рос. совещания с междунар. участием (Сыктывкар, 14—17 марта 2011 г.) — Сыктывкар: Геопринт, 2011. — С. 250—253.
- Abramovich S., Almogi-Ladin A., Benjamini C. Decline of the Maastrichtian pelagic ecosystem based on planktic foraminifera assemblage change: Implications for the terminal Cretaceous faunal crisis // Geology. — 1998. — 26, № 1. — P. 63—66.
- Izett G., Maurasse F. J., Lichte F. E., Meeker G. P., Bates R. Tektites in Cretaceous / Tertiary boundary rocks on Haiti // U.S. Geological Survey Open-File Report 90-635. — 1990. — 122 p.
- Keller G., Adette T., Stinnesbeck W., Affolter V., Schilli L., Lopez-Oliva J. G. Multiple spherule layers in the late Maastrichtian of northeastern Mexico // Geol. Soc. Amer. Spec. Paper. — 2002. — P. 145—161.