



БЛИНОВА Елена Викторовна

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА
В РИФТОВОЙ ВПАДИНЕ ГУАЙМАС,
КАЛИФОРНИЙСКИЙ ЗАЛИВ**

Специальность 25.00.06 – Литология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории вулканогенно-осадочного и гидротермального литогенеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологического института Российской академии наук (ФГБУН ГИН РАН)

Научный руководитель:

д.г.-м.н. **Курнос** **Виктор Борисович**, зав. лабораторией вулканогенно-осадочного и гидротермального литогенеза ФГБУН ГИН РАН, г. Москва

Официальные оппоненты:

д.г.-м.н. **Русаков Валерий Юрьевич**, старший научный сотрудник лаборатории геохимии осадочных пород ФГБУН Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), г. Москва

д.г.-м.н. **Гричук Дмитрий Владимирович**, профессор кафедры геохимии геологического факультета ФГБОУ ВПО Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация:

Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. И.С.Грамберга (ФГУП “ВНИИОкеангеология”), г. Санкт-Петербург

Защита состоится 15 декабря 2015 г в 14.30 на заседании диссертационного совета Д.002.215.02 при ФГБУН Геологическом институте РАН по адресу: 119017, Москва, Пыжевский пер., 7. Актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологической литературы Секции Наук о Земле РАН по адресу: Москва, Старомонетный пер., д. 35, ИГЕМ РАН и на сайте ГИН РАН <http://www.ginras.ru/struct/19/10/dis.php>

Автореферат разослан « » 2015 г.

Отзывы на автореферат просьба высылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: 119017, Москва, Пыжевский пер. д. 7. Геологический институт РАН, Ученому секретарю Спецсовета, e-mail: tamara-sadchikova@yandex.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.г.-м.н., с.н.с. ГИН РАН



Садчикова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Глобальная система срединно-океанических хребтов протягивается примерно на 60000 км через все океаны. По их оси расположены рифтовые зоны, являющиеся центрами спрединга, в которых происходит образование океанической коры и движение ее в стороны. Этот глобальный тектоно-магматический процесс сопровождается формированием гидротермальных систем, в которых изменяются как породы новообразованной океанической коры при взаимодействии с циркулирующими в ней растворами, так и сами растворы.

Гидротермальная деятельность в осевых зонах срединно-океанических хребтов изучается на поверхности дна и под ним. При исследованиях на дне основное внимание направлено на подводные источники, прежде всего на «черные курильщики», и их производные – гидротермальные рудные постройки, а также гидротермальные рудоносные плюмы в толще океанической воды и гидротермально-осадочные отложения - металлоносные осадки, расположенные вдоль срединно-океанических хребтов. Исследования гидротермальных процессов, происходящих в самой океанической коре, возможны только через изучение гидротермально измененных пород при бурении глубоководных скважин.

Важное место в исследовании гидротермальных процессов, происходящих под поверхностью дна, занимают осевые зоны приконтинентальных участков срединно-океанических хребтов, перекрытых осадочными толщами большой мощности, до 2 км, сквозь которые мигрируют горячие растворы, разгружающиеся в конечном итоге на дне в виде гидротермальных источников. Нарастание новой океанической коры в таких зонах происходит под мощной толщей донных осадков, а осадочный покров непосредственно участвует в рудогенезе. Скорости осадконакопления в данных районах на несколько порядков превосходят скорости, наблюдаемые в рифтах открытой части Мирового океана [Богданов и др., 2006]. К настоящему времени участками с таким типом гидротермальной системы, которые доступны для изучения, являются, прежде всего, впадина Гуаймас в Калифорнийском заливе, Срединная долина в северной части хребта Хуан-де-Фука и трог Эсканаба в южной части хребта Горда. В данной работе были детально изучены геохимические и вещественные преобразования осадочного покрова во впадине Гуаймас.

В процессе взаимодействия раствор-порода происходит перестройка минерального и химического состава пород осадочного покрова, преобразование органического вещества, образование сульфидных минералов и, соответственно,

осуществляется заключительная перед поступлением в океан трансформация рудоформирующих растворов. Это глобальное явление, включающее перестройку вещественного состава пород осадочного покрова и ее влияние на трансформацию состава растворов, с привлечением данных по химическому составу гидротермальных источников на дне, как единый процесс, слабо изучено. Данная работа направлена на заполнение этого пробела и получение ответа на вопрос: какие реальные изменения происходят с породами осадочного покрова, а также с растворами, мигрирующими сквозь него, в гидротермально активных осевых зонах срединно-океанических хребтов.

Впадина Гуаймас в Калифорнийском заливе является одним из уникальных объектов, разбуренных скважинами глубоководного бурения и благоприятным для изучения преобразований осадков большой мощности, перекрывающих гидротермально активную осевую зону срединно-океанического хребта, в условиях миграции горячих растворов сквозь осадочную толщу, и, соответственно, для установления влияния осадочного покрова на трансформацию состава растворов в процессе их взаимодействия с осадками. Кроме того, этот объект позволяет выявить роль силлов, внедряющихся в осадочную толщу, в гидротермальном изменении осадков.

Цель работы и основные задачи исследования. Целью данной работы является установление основных закономерностей преобразования вещественного состава осадков в гидротермальных процессах в приконтинентальном участке океанского рифта, перекрытого осадочным чехлом, и определение влияния этих процессов на трансформацию состава металлоносных растворов при миграции через осадочный покров.

Достижение поставленной цели включает решение следующих основных задач:

1. Установить и количественно охарактеризовать перестройку минерального и химического состава осадков под воздействием основной гидротермальной системы, сформированной в осевой части рифтовой зоны.
2. Оценить влияние осадочного покрова на трансформацию состава металлоносных растворов, проходящих сквозь него.
3. Выявить влияние силлов на преобразование вещественного состава осадков в зонах контакта и определить роль этих изменений в общем процессе трансформации растворов в осадочном покрове.
4. Создать на примере впадины Гуаймас модель гидротермального преобразования осадков и трансформации состава рудообразующего раствора при его прохождении сквозь осадочный покров на ранних стадиях раскрытия океанов.

Фактический материал и методы исследования. В основу диссертационной работы положены литолого-геохимические и минералогические исследования, проведенные в лаборатории вулканогенно-осадочного и гидротермального литогенеза Геологического института РАН в период с 2010 по 2015 гг. Каменный материал собран автором в кернохранилище Программы океанского бурения (Ocean Drilling Program - ODP) при Техасском университете в г. Колледж Стейшн, США. Образцы были отобраны из керна скважин, пробуренных во впадине Гуаймас Калифорнийского залива в 64 рейсе научно-исследовательского судна «Гломар Челленджер». Всего было отобрано 148 образцов пород (осадочных пород - 112 образцов, базальтов и долеритов - 36 образцов) из скважин 477, 477А, 478, 481 и 481А. Проведено детальное петрографическое изучение 140 шлифов. Проанализировано различными методами 135 образцов осадочных и магматических пород.

Определен валовый химический состав. Изучение содержания макроэлементов в осадках, а также в базальтах/долеритах из силлов, проведено методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) в лаборатории химико-аналитических исследований Геологического института РАН (г. Москва) под руководством С.М.Ляпунова. Совместно с РФА использованы методы аналитической химии для отдельного определения Fe_2O_3 и FeO , а также CO_2 , Сорг, H_2O^+ и H_2O^- . Содержание микроэлементов, включая редкоземельные элементы (РЗЭ), изучено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с разложением образцов осадков (пудры) в автоклаве, анализ магматических пород основного состава осуществлен без разложения в автоклаве. Анализы ICP-MS выполнены в лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка, Московская область) под руководством В.К.Карандашева.

Микроскопическое изучение осадков проводилось в петрографических шлифах под микроскопом BIOptic BP-100 (Е.В.Блинова), изучение валовых образцов и отдельных фракций (включая тяжелую подфракцию) сделано под бинокляром (Е.В.Блинова под руководством В.В.Петровой). Изучение образцов (тяжелой подфракции и свежих сколов пород) проведено на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300 с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA 250 в лаборатории физических методов изучения породообразующих минералов ГИН РАН (Е.В. Блинова под руководством Н.В.Горьковой, А.Т.Савичева, В.В. Петровой). Изучение прозрачно-полированных

шлифов осадков проведено на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Е.В.Блинова под руководством В.Д.Щербакова).

Разделение на гранулометрические фракции проводилось в лаборатории вулканогенно-осадочного и гидротермального литогенеза ситованием. Глинистые минералы изучались во фракции <0.001 мм, отмученной из гидротермально измененных и неизмененных осадков. Рентгеновское изучение ориентированных препаратов тонкодисперсных частиц проводилось на дифрактометре D8 Advance Bruker на $\text{CuK}\alpha$ излучении в два этапа. Вначале препараты, приготовленные из фракции <0.001 мм для всех образцов, были сняты со скоростью $2^\circ 2\theta$ в минуту в интервале от 2° до $32^\circ 2\theta$ в воздушно-сухом состоянии, насыщенные глицерином, иногда этиленгликолем, и прогретые при 550°C в течение 2-х часов. По результатам предварительного изучения глинистых минералов были выбраны образцы для более точной диагностики фазового состава и количественной их оценки методом моделирования рентгеновских экспериментальных дифракционных картин от ориентированных препаратов тонкодисперсных частиц [Sakharov et al., 1999].

Моделирование экспериментальных дифракционных картин осуществлено Б.А.Сахаровым с использованием программ Б.А. Сахарова и А.С. Наумова, которые основаны на математических алгоритмах, приведенных в монографиях В.А. Дрица и Б.А. Сахарова [1976], В.А. Дрица и К. Чубаря [Drits, Tchoubar, 1990] и Б.А. Сахарова и Б. Лансона [Sakharov, Lanson, 2013].

Использовались опубликованные данные, а также фондовые материалы и архивные диссертационные работы по тектонике, геологии и геофизике, тепловому потоку, источникам поставки терригенного материала, биопродуктивности, гидродинамических условий накопления осадков, геохимии и минералогии осадочных толщ и силлов во впадине Гуаймас.

Научная новизна работы

- На современном методическом и аналитическом уровне установлены основные закономерности преобразования вещественного состава осадочного покрова в процессе взаимодействия осадков с гидротермальным раствором в осевой зоне современного приконтинентального участка океанского рифта.
- Существенно уточнены и расширены представления о химическом составе исходных и гидротермально измененных осадков впадины Гуаймас. Впервые с

использованием современного масс-спектрометрического метода анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для осадков из скважин 477, 477A, 478, 481/481A получены новые данные о содержаниях микроэлементов: Li, Be, Sc, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U, а также редкоземельных элементов.

- На примере впадины Гуаймас впервые оценено для большой группы химических элементов реальное воздействие осадочного покрова на мигрирующие сквозь него гидротермальные растворы в срединно-океанических хребтах, перекрытых осадочным чехлом большой мощности. Исследование проведено на основе изучения перераспределения химических элементов в осадках при их гидротермальном изменении в условиях разных температур в процессе взаимодействия раствор – осадки и сравнения с оценкой искажения состава раствора, которое определено при сопоставлении состава подводных гидротермальных источников во впадине Гуаймас и на 21°с.ш. ВТП, где осадков нет.
- Дана прогнозная оценка изменения химического состава раствора по ряду элементов (Sb, Cs, Tl, Mo, Bi, Ni, Hf, Ta, W, Ti, P, Sc, V, Cr, Ga, Y, Zr, Nb, Th, U), для которых нет измерений содержаний в растворах впадины Гуаймас.
- На примере впадины Гуаймас предложена модель гидротермального изменения осадков и трансформации состава горячего раствора при его прохождении сквозь осадочный покров на ранних стадиях раскрытия океанов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты изучения гидротермально измененных осадков и оценки трансформации состава гидротермального раствора в процессе его прохождения сквозь осадочный покров в осевой зоне приконтинентального рифта во впадине Гуаймас являются базовыми и актуальными при исследовании гидротермального процесса в осадочном чехле аналогичных объектов в других районах Мирового океана. Кроме того, подводные гидротермы считаются аналогами древних рудообразующих систем, ответственных за формирование колчеданных месторождений на континентах [Лисицын, 2000]. Полученные результаты исследования необходимы и могут быть использованы при интерпретации генезиса древних сульфидных месторождений, известных на континентах, и для прогнозирования новых колчеданных месторождений. Изучение процессов, приводящих к преобразованию осадочной толщи и перераспределению

элементов, а также механизмов их накопления, позволят выявить процессы, приводящие к образованию рудных залежей.

Основные защищаемые положения

1. Основная перестройка вещественного состава осадков во впадине Гуаймас произошла в условиях долгоживущей гидротермальной системы, сформированной в осевой части рифтовой зоны. Изменение минерального состава выражено в появлении кварца, альбита, хлорита, эпидота, сфена, пирита и пирротина, сфалерита, самородных металлов, локальным образованием сапонита, и сопровождается ростом в осадках концентрации Cu, Zn, Cd, Mo, Bi, Ag и уменьшением содержания K, Li, As, Rb, Cs, Tl, Sb, Ba, Br. Остальные элементы, включая РЗЭ, остаются инертными или малоподвижными.
2. Роль силлов в изменении осадков второстепенна и локальна. Силлы сильно воздействуют на преобразование осадков, расположенных над ними. Происходит растворение диатомей, доломитизация и окварцевание осадков, хлоритизация терригенного биотита, альбитизация плагиоклаза, формирование сапонита и смешанослойного хлорит-сметита. В измененных осадках увеличивается концентрация Mg, Sc, Cr, V, Co, Ni, Mo и уменьшается содержание K, Li, As, Rb, Cs, Tl, Sb, Zn, Cd, Ag, Ba. Осадки, находящиеся под подошвой силлов, их заметного влияния на себе не испытали.
3. При миграции гидротермальных рудообразующих растворов сквозь осадочный покров происходит существенная трансформация их состава в процессе взаимодействия раствор-осадки. Изменение содержания Cu, Zn, Cd, K, As, Rb в осадках коррелируется с данными, полученными при сравнении состава подводных гидротермальных источников в осевой зоне ВТП на 21°с.ш. и растворов, прошедших через осадочный чехол во впадине Гуаймас. Отсутствие такой корреляции для остальных проанализированных элементов указывает на то, что растворы, разгружающиеся на 21°с.ш. ВТП из базальтового фундамента, и растворы, поступающие в верхнюю часть осадочного покрова во впадине Гуаймас, не полностью идентичны.

Личный вклад автора. Автор детально просмотрела, обработала и проанализировала разрезы скважин 477, 477А, 478, 481/481А глубоководного бурения (суммарная длина скважин 1115 м); отобрала образцы из керна скважин для лабораторного изучения; провела сравнительный анализ и обобщение полученных результатов с опубликованными ранее в отечественных и зарубежных литературных

источниках и фондовых материалах данными; сделала выводы по изменению вещественного состава и влиянию осадочного покрова на трансформацию растворов мигрирующих сквозь него.

Автором было проведено детальное петрографическое изучение 140 шлифов осадочных и магматических пород в поляризованном свете под микроскопом, оптико-минералогический и электронно-микроскопический анализ валовых образцов и отдельных фракций (включая тяжелую подфракцию). Автор обработала и графически оформила с использованием современных программных пакетов Golden Software Strater 2, Golden Software Surfer 12, Golden Software Grapher 8, Corel Draw X6, Gold-геохимик 2.0 все аналитические результаты, включая результаты рентгено-дифрактометрического изучения глинистой фракции, результаты химического анализа 135 образцов, данные по тепловому потоку из международной базы данных.

Апробация работы. Результаты исследований, положенные в основу диссертационной работы, докладывались на VI Всероссийском литологическом совещании (Казань, 26-30 сентября 2011 г.), 28th IAS Meeting of Sedimentology (Zaragoza, Spain, 5-8 July 2011), 29th IAS Meeting of Sedimentology (Schladming, Austria, 10-13 September 2012), VII Всероссийском литологическом совещании (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.), XX Международной Научной Конференции (Школе) по морской геологии (Москва, 18-22 ноября 2013), Российском совещании с международным участием «Геохимия литогенеза» (Сыктывкар, 17-19 марта 2014), II Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Владивосток, 7-11 сентября 2015), а также на ежегодных научных конкурсных сессиях отдела литологии и сессиях научных работ молодых ученых ГИН РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Еще одна статья в журнале из списка ВАК, на данный момент находится в печати.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 разделов (включающих 10 глав) и заключения. Её объем составляет 221 страницу, включая 66 иллюстраций, 23 таблицы и 1 приложения. Список литературы состоит из 86 наименования, из них 61 иностранных.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю В.Б. Курносову за руководство и постоянное внимание на всех этапах подготовки работы. Автор благодарит за полезные консультации В.В. Петрову, А.Р.

Гептнера, Б.А. Сахарова, И.Ф. Габлину, М.И. Тучкову, С.Д. Соколова, М.Д. Хуторского, Р.И. Недумова, И.О. Мурдмаа (ИО РАН). За плодотворные дискуссии автор признательна А.А. Пейве, А.В. Артамонову, С.Г. Сколотневу, Е.В. Щепетовой, П.И. Федорову, А.В. Дубинину (ИО РАН). Автор благодарна Е.В. Ватрушкиной, Ю.Г. Мариновой, Н.В. Козиной, В.Д. Щербакову за поддержку и помощь при оформлении работы. Автор выражает благодарность Т.Д. Зеленовой за выделение фракции <0.001 мм из осадков, а также за фракционирование осадков, и приготовление ориентированных препаратов для рентгеновской съемки, А.Т. Савичеву и Н.В. Горьковой за проведение работ на сканирующем электронном микроскопе, А.Л. Соколовой и Е.В. Покровской за проведение рентгеновской съемки, сотрудникам лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН под руководством С.М. Ляпунова за проведение химического анализа образцов, Г.Н. Новикову за пробоподготовку образцов осадков и магматических пород для химического анализа.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обсуждается актуальность темы диссертации, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, также приводятся защищаемые положения.

Раздел 1. Геолого-геофизическая изученность и строение впадины Гуаймас. В современном представлении Калифорнийский залив представляет собой рифтовую систему, состоящую из нескольких коротких спрединговых сегментов, разделенных протяженными трансформными разломами (Рис. 1). Эта система рифтов лежит на продолжении Восточно-Тихоокеанского поднятия и переходит на континенте в систему разломов Сан-Андреас. Впадина Гуаймас находится в центральной части залива и характеризуется высокими скоростями осадконакопления. В центре бассейна располагаются два узких трога рифтового происхождения: южный и северный, ограниченные с флангов двумя трансформными разломами. Тепловой поток во всем заливе имеет повышенные значения и достигает максимального в южном трог впадины Гуаймас. Впадина Гуаймас геологически была изучена подробно как иностранными учеными (64-й рейс DSDP), так и в рамках научно-исследовательских рейсов, проводимых нашими соотечественниками (12-й, 49-й рейсы НИС «Академик Мстислав Келдыш»).

Наиболее детально был изучен южный трог впадины Гуаймас, где замерены наибольшие величины теплового потока и наблюдаются выходы на поверхность дна высокотемпературных гидротермальных растворов с образованием построек типа белых и черных курильщиков [Lonsdale et al., 1980]. В осадки внедряются силлы, наличие

которых было установлено по результатам глубоководного бурения [Currey, Moore, 1982]. Во впадине Гуаймас наращивание новой океанической коры в условиях интенсивной поставки огромных масс осадочного материала в зону спрединга происходит в форме подповерхностных магматических интрузий.

Раздел 2. Осадки впадины Гуаймас и характеристика скважин. Экстремально высокие скорости осадконакопления во впадине Гуаймас обусловили наличие мощного осадочного слоя, перекрывающего рифтовую зону. По данным сейсмоки мощность осадочного покрова во впадине составляет порядка 1 км [Phillips, 1964; Moore, 1973]. Средняя скорость осадконакопления здесь составляет порядка 1200 м/млн.лет [Currey, Moore, 1982].

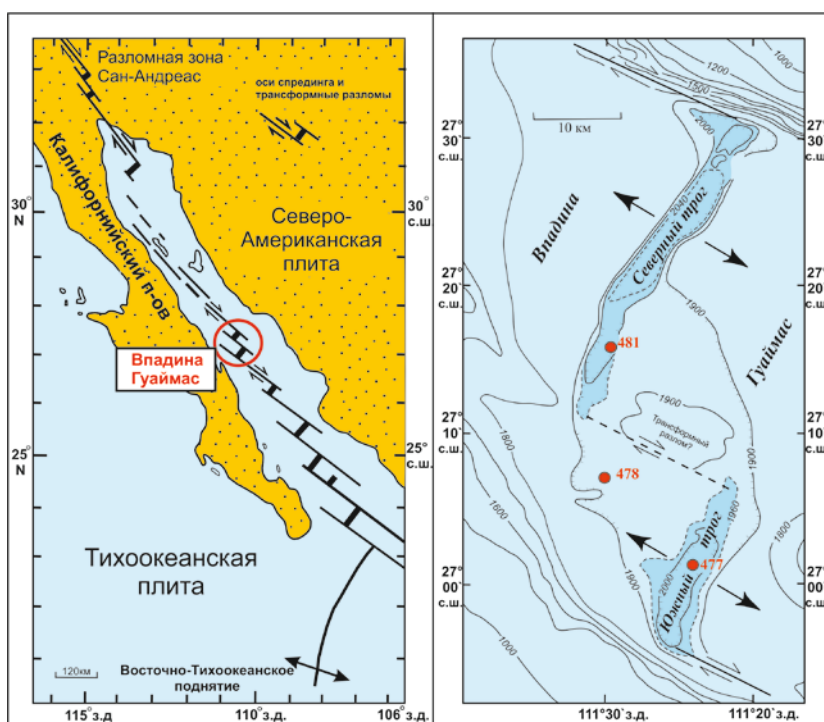


Рис. 1. Структурная схема Калифорнийского залива и расположение скважин глубоководного бурения во впадине Гуаймас [Lonsdale et al., 1980 с изменениями].

Был детально опробован керн из четырех скважин глубоководного бурения, пробуренных в 64 рейсе по Программе глубоководного бурения (DSDP) в центральной части впадины Гуаймас. Скважина 481 пробурена в северном трого, скважина 477 и углубляющая ее скважина 477А – в южном, и скважина 478 между двумя этими трогам (Рис.1). Все скважины вскрыли в верхней части четвертичные отложения, представленные

слабо литифицированными диатомовыми осадками с примесью терригенного материала. В каждой скважине были встречены силлы. Силлы представлены в основном базальтами и долеритами, которые по составу идентичны типичным толеитам N-MORB [Sauders, 1982; Фишер, 1987; Kurnosov et al., 2008].

Тепловой поток в месте бурения скважины 477/477А составил порядка 838 мВт/м² [Currey, Moore et al., 1982]. Максимальные его значения достигают 1257 мВт/м² около скважины 477А [Williams et al., 1979; Curray, Moore et al., 1982]. Осадки в низах разреза (скв. 477А) и в приконтактных зонах с силлами оказались сильно гидротермально изменены [Kastner, 1982].

Тепловой поток в местах бурения скважин 478 и 481/481А близок к стандартному фоновому тепловому потоку открытого океана, который составляет 60-70 мВт/м² [Von Herzen, Uyeda, 1963]. В районе бурения скважины 478 тепловой поток составляет 153 мВт/м², а около скважины 481 - 167 мВт/м² [Curry et al., 1982].

Скважины 477 и 477А расположены в центральной части южного трога впадины Гуаймас. Осадочные породы в этих скважинах можно подразделить на два комплекса, которые отделяются друг от друга силлом, внедрившимся на глубине 58-105 м. Возраст всей пробуренной осадочной толщи верхний плейстоцен [Curry, Moore, 1982]. Первый комплекс представлен диатомовыми илами с прослоями глинистых и песчаных алевритов, песчаных алевролитов и песков. Второй комплекс представлен коричневато-серыми и темно-серыми известковистыми аргиллитами, известковистыми глинами с примесью алевритового материала, глинистыми песками и алевролитами. Все образцы в скважине 477А, отобранные в интервале 191-267 м, относятся к зоне высокотемпературного изменения пород (минеральная ассоциация кварц-альбит-хлорит-эпидот-сфен-пирит-пирротин). Эта зона является основным предметом изучения в работе, так как здесь наиболее интенсивно проявлены процессы преобразования пород под воздействием гидротермальных растворов, проходящих сквозь осадочный чехол. Две другие скважины (478 и 481/481А) находятся вне зоны воздействия повышенного теплового потока и представляют собой неизменные диатомовые илы с примесью терригенного материала. В неизменные осадки внедрилось несколько силлов, вскрытых при бурении. Во всех скважинах ранее проводились исследования минерального состава и были выделены минеральные зоны [Kastner, 1982; Kelts, 1982].

Раздел 3. Изменение вещественного состава осадков под влиянием основной гидротермальной системы во впадине Гуаймас. М. Кастнер [Kastner, 1982] выделила две гидротермальные системы во впадине Гуаймас. Основная долгоживущая гидротермальная система сформирована в осевой части рифтовой зоны под воздействием магматического очага. Вторая система (кратковременная) связана с тепловым влиянием силлов на осадки. Для оценки влияния основной гидротермальной системы в образцах из четырех скважин было изучено распределение и изменение содержаний химических элементов. Был получен большой массив новых данных по микрокомпонентному составу образцов.

В более ранних работах по изучению химического состава был изучен ограниченный набор микроэлементов при невысокой детальности опробования. В работе [Niemitz, 1982] проведенное изучение химического состава осадков из скважины 477А ограничено тремя образцами с определением содержания макроэлементов и нескольких микроэлементов (Co, Cr, Cu, Ni, Zn, V). В настоящей работе приведен массив данных для 46 элементов, включая редкоземельные элементы.

Химический состав осадков, испытавших изменение под воздействием этих двух гидротермальных систем, изучен в данной работе в скважинах 477 и 477А. Неизмененные осадки изучены в скважинах 478 и 481/481А, а также в скважине 477 в интервале 0-32 м. Они использованы в качестве реперов для сравнения с ними гидротермально измененных осадков для выявления степени изменения химического состава в разнотемпературных условиях основной гидротермальной системы. Измененные осадки (скважина 477/477А) проанализированы из зоны относительно низкотемпературных изменений, в интервале глубин 110-191 м, и из зоны с признаками высокотемпературного изменения осадков, произошедшего при температуре $300\pm 50^{\circ}\text{C}$ (интервал 191-267 м).

Для оценки изменения химического состава осадков под воздействием гидротермальных процессов проведен сравнительный анализ химического состава гидротермально измененных и исходных неизмененных осадков (реперов). Результаты этого сравнения показаны в виде элементограммы средних составов гидротермально измененных осадков, нормированных по среднему составу неизмененных осадков (Рис.2).

Максимальная перестройка химического состава осадков происходит при температуре около 300°C . Сильное увеличение в измененных осадках содержания Cu, Zn, Cd, а также Ag, и значительно меньшее увеличение в них концентрации Mo, Bi, Ni, Be, Co, Sr показывает, что рудоносный раствор, поступающий в осадочный покров, отдает осадкам в процессе их взаимодействия часть переносимых рудных элементов, которые формируют сульфидные минералы и самородные включения. Одновременно в этих осадках происходит значительное уменьшение содержания K, Rb, Tl, Cs, As, Li, Ba, Sb (Рис. 2).

Остальные изученные макро- и микроэлементы, в том числе РЗЭ, остаются в сильно измененных осадках инертными или малоподвижными.

В измененных осадках низкотемпературной зоны из скважины 477 выделено три интервала, границы которых определены на основании результатов изучения перестройки глинистых минералов.

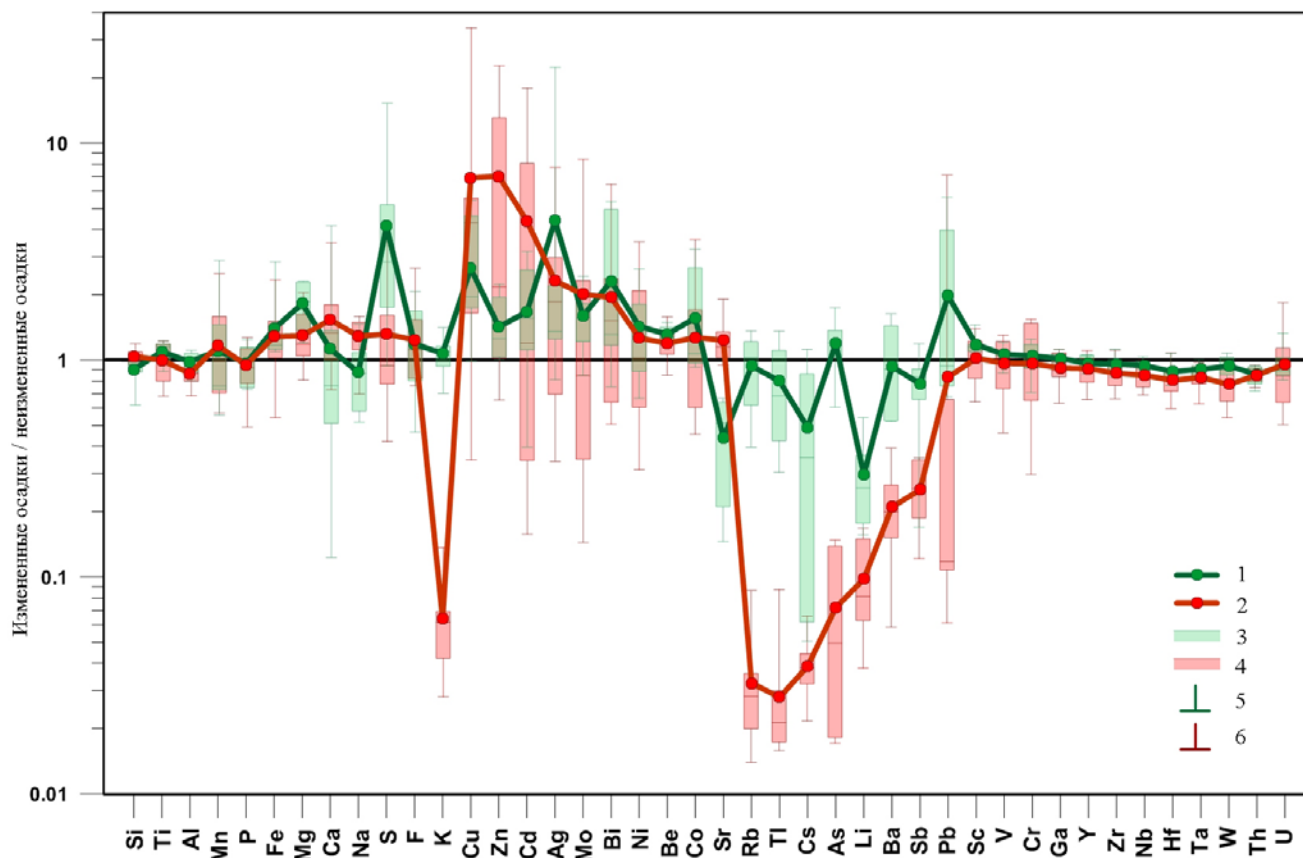


Рис. 2. Элементнограммы: 1 – средних составов измененных осадков из относительно низкотемпературной зоны (от 100 до 250°C), скв. 477; 2 – средних составов интенсивно измененных осадков из высокотемпературной зоны (около 300°C), скв. 477А, нормированных по среднему составу неизмененных осадков; 3-4 интерквартильный размах (25-75%); 5-6 максимальные и минимальные значения.

В зоне изменения осадков в условиях снижения температуры до 100-250°C (интервал 110-191 м) интенсивность изменения содержания в них Cu, Zn, Cd, K, Rb, Tl, As, Li, Ba, Sb намного меньше, чем в осадках из высокотемпературной зоны. В то же время, относительно невысокая степень изменения содержания в них Be, Co, Ag, Ni, Mo, Bi аналогична той, которая установлена в осадках из высокотемпературной зоны. В целом, изменение химического состава осадков из относительно низкотемпературной зоны имеет второстепенное влияние на трансформацию состава раствора, мигрирующего через осадочный покров.

Для осадков из высокотемпературной зоны было изучено распределение содержаний химических компонентов по гранулометрическим фракциям. По результатам этого изучения установлено, что влияние гидротермальной системы проявилось в значительной мере в двух фракциях – в глинистой (фракция 1) и в крупно-

песчаной (фракция 7). В глинистой фракции концентрируется следующая группа элементов: MgO, Fe₂O₃, MnO, Cr, Co, Ga, Ni, Cu. Из группы породообразующих элементов в этой фракции выделились Mg и Fe, что обусловлено появлением новообразованных глинистых минералов. В крупно-песчаной фракции повысилось содержание S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Bi, Pb, Mo, Cd (Рис. 3). Это связано с сульфидной минерализацией осадков и формированием самородных элементов в высокотемпературной зоне. По результатам изучения фракций удалось выявить в нижней части высокотемпературной зоны еще более высокотемпературную зону с характерной минеральной ассоциацией сульфидных минералов и самородных элементов, что сопутствовало формированию максимальных содержаний новообразованного эпидота.

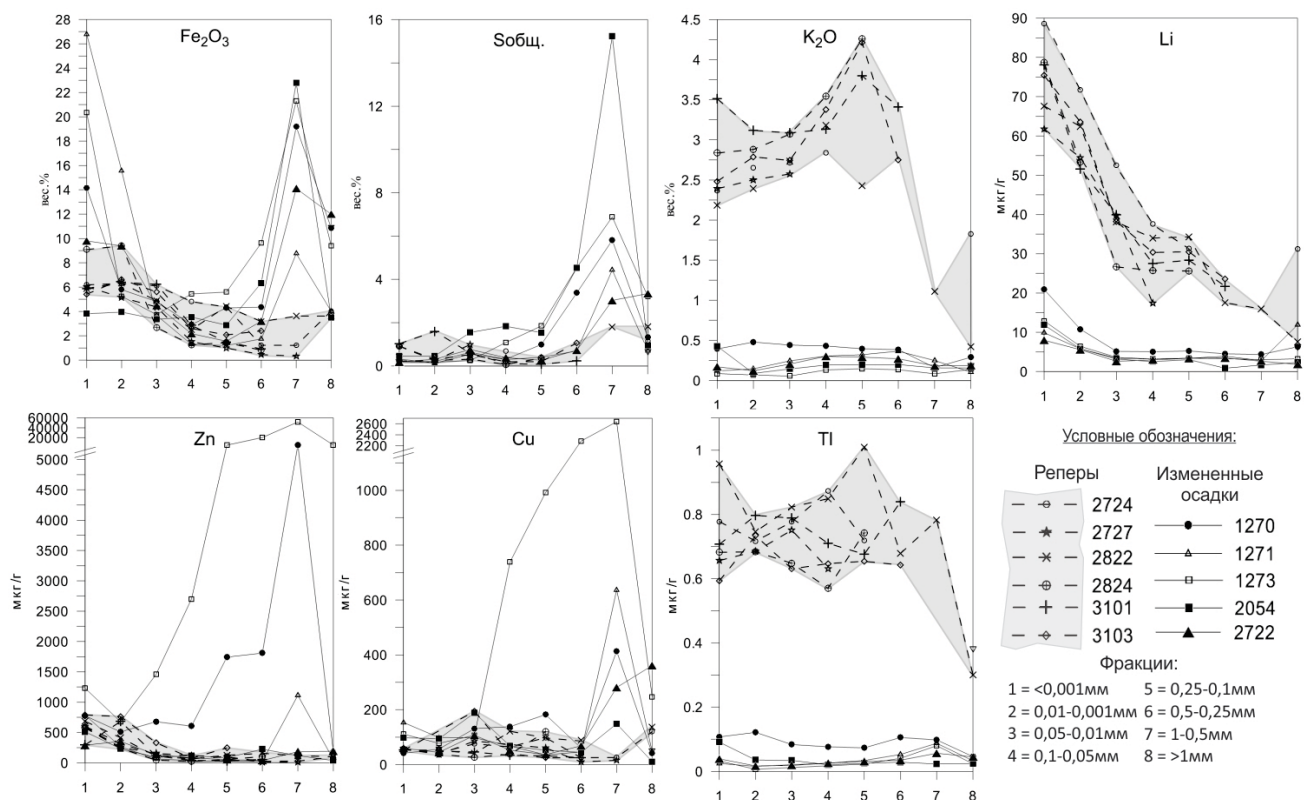


Рис. 3. Распределение элементов по фракциям в реперных и гидротермально преобразованных осадках.

В измененных осадках из нижней минеральной зоны встречена ассоциация минералов, характерная для пропилитизированных пород, представленная кварцем, альбитом, хлоритом, эпидотом, с присутствием значительного количества пирита и небольшим количеством пирротина (Рис. 4).

При электронно-микроскопических исследованиях была изучена морфология минеральных составляющих гидротермально измененных осадков, представленных, в первую очередь, сульфидными минералами, в меньшей степени сульфатами и

карбонатами. Помимо рудных минералов широко распространен эпидот, хлорит, кварц. Нижний участок разреза скважины 477А характеризуется обильным распространением хлорита в составе тонкодисперсной фракции в виде чешуйчатых мелких кристаллов, за исключением участка разреза на глубине 248м, где развит новообразованный триоктаэдрический смектит (сапонит). Особенностью минералогии рассматриваемых осадков является также присутствие в них самородных металлов и их сплавов.

При микроскопических исследованиях был выделен ряд преобразований, происходящих в зоне гидротермального воздействия проходящих растворов. Это выражено в растворении диатомовых водорослей. Кремнезем реализуется в виде аутигенного кварца и образует регенерационный кварцевый цемент в песчаниках и

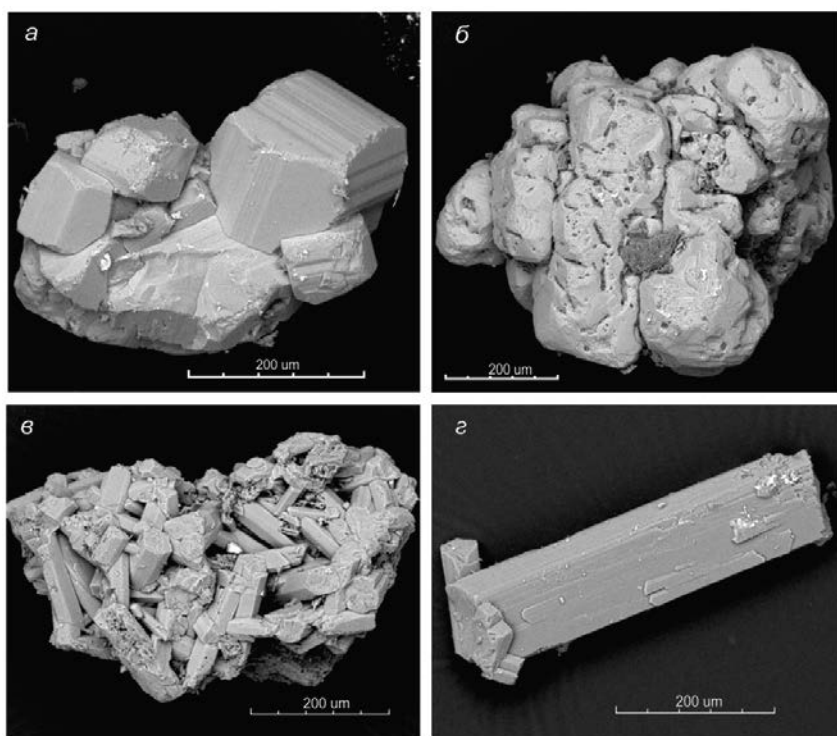


Рис. 4. Сульфиды и новообразованные кристаллы эпидота (зеленосланцевая зона): а – пирит, обр. 1272; б – пирротин, обр. 2054; в – друза эпидота, обр. 2054; г – единственный кристалл эпидота, обр. 1272.

системы его распространение приобретает массовый характер. Биотит в низах разреза хлоритизирован.

Глинистые минералы. Фазовый состав фракции <0.001 мм неизмененных осадков представлен смешанослойным иллит-смектитом (от 45 до 60%), смектитом (от 21 до 36%), иллитом (8-12%), каолинит-смектитом (11%, образец 1249) и хлорит-смектитом (от ~1 до 9%). Присутствует примесь кварца, полевых шпатов и кристобалита. Воздействие гидротермальных процессов на перестройку глинистых минералов прослежено в скважине 477А в интервале глубин от 110 м до 267 м до

алевролитах. Плагиоклаз в низах разреза альбитизируется. Середина разреза скважины 477 характеризуется развитием гипса, как в виде отдельных зерен, так и в виде каемок, обрастая кристаллы кальцита. Эпидот появляется в разрезе вначале в виде мелких аутигенных зерен, встречающихся локально, а

затем при приближении к зоне максимального воздействия основной гидротермальной

основания скважины. В этой толще сформировались три ассоциации глинистых минералов. Две из них состоят из новообразованных глинистых минералов: хлорита (170-257.5 м) и хлорита и иллита (146-170 м), и одна, в интервале 110-146 м, представлена смесью новообразованного хлорит-сметита с небольшим содержанием смектитовых слоев (5-10%) и терригенного иллита-сметита, примесью иллита. Установленные ассоциации глинистых минералов отражают вертикальную температурную зональность в диапазоне от $300 \pm 50^\circ\text{C}$ до $\sim 140^\circ\text{C}$. Образование на глубине 248 м сапонита в составе тонкодисперсной фракции в хлоритовой части разреза гидротермально измененных осадков сопутствовало формированию эпидота и Fe-сульфидов.

Раздел 4. Изменение вещественного состава осадков под влиянием силлов.

Изменение вещественного состава осадков под влиянием силлов было изучено подробно на примере силлового комплекса в скважине 477, в которой вскрыт силловый комплекс, общей мощностью 47 метров в интервале глубин 58-105 метров. Установлено различное влияние силлов на изменение вещественного состава осадков, находящихся над силловым комплексом и под ним. Зафиксированы резкие изменения в химическом составе осадков, составляющих 8-ми метровую толщу, расположенную над силловым комплексом. Осадки из зон над и под силлами были пронормированы по реперным образцам неизмененных осадков. В скважине 477 над кровлей силла наблюдается уменьшение содержаний для K, Rb, Tl, Cs, As, Li, Ba, Sb, Bi. Также это проявлено для Zn, Cd и Ag. Повышенные содержания наблюдаются для Mg, Sc, Cr, V, Co, Ni, Mo.

Для выяснения природы изменений эти данные были сопоставлены с полученными ранее данными по изменениям химического состава осадков из высокотемпературной зоны в низах скважины 477А. Для K, Rb, Tl, Cs, As, Li, Ba, Sb, Mo сохраняется такой же тренд распределения, как и в осадках из высокотемпературной зоны в скважине 477А, но проявленный не так интенсивно.

Группа элементов, характерная для основных магматических пород (Ni, Co, Sc, V, Cr) в осадках над силлом имеет повышенное содержание, что, вероятно, говорит о выносе этих элементов из силлового комплекса в вышележащие осадки.

Осадки, залегающие под силлами, в целом, в значительно меньшей степени испытывают тепловое воздействие. Хотя также можно выделить группу элементов, для которых проявлено обеднение в зоне под силлами (рис. 4.4), характерное также и для осадков из высокотемпературной зоны. К таким элементам относятся, прежде всего, Li, Ba, Na. Заметно увеличение содержания S в осадках под подошвой силла. Остальные элементы, включающие Si, Ti, Al, Mn, P, Fe, F, Co, K, Zn, Cd, Ag, Mo, Bi, Ni, Be, Co, Sr,

Rb, Tl, Cs, As, Sb, Pb, Sc, V, Cr, Ga, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Th, U, не проявляют признаков влияния силлов.

Изменения минерального состава в осадках над кровлей силла в скважине 477 проявилось в процессах растворения диатомовых водорослей, альбитизации зерен плагиоклаза, хлоритизации терригенных зерен биотита. Как и в неизмененных осадках, выявлено наличие примеси, представленной пиритом, ильменитом. Помимо этого зафиксировано появление апатита в виде призматических кристаллов.

Глинистые минералы из приконтактовой зоны воздействия силлов были детально изучены в скважине 477. Существенная перестройка терригенных глинистых минералов произошла только в 8-ми метровой толще осадков над его кровлей, в интервале 50-58 м, в которой во фракции <0.001 мм исчез иллит-сметтит и появился новообразованный триоктаэдрический смектит (сапонит).

Разложение дифракционной картины, полученной для образца 1253 в области отражений 060 на индивидуальные максимумы (Рис. 5) показало, что соотношение между триоктаэдрической и диоктаэдрической фазами составляет 0.66:0.34.

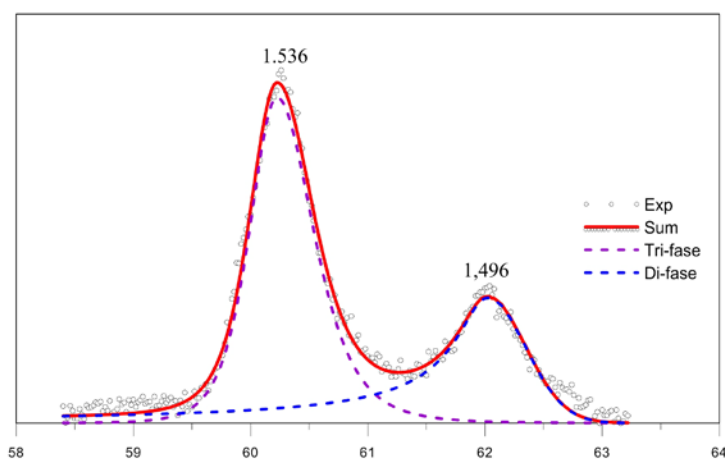


Рис. 5. Сопоставление экспериментальной кривой и результатов моделирования соотношений рефлексов триоктаэдрической и диоктаэдрической фаз в области отражений 060 для обр. 1253: Exp – экспериментальная кривая; Sum – моделированная суммарная кривая для двух фаз; Tri-fase – триоктаэдрическая фаза; Di-fase – диоктаэдрическая фаза.

Видимого влияния силлового комплекса на изменение терригенных глинистых минералов в осадках, расположенных под его подошвой, не обнаружено. Состав глинистых минералов, их количественное соотношение и структурные параметры из осадков, находящихся в 50 см ниже подошвы силла (образец 1265), в целом, похожи на эти характеристики терригенных глинистых минералов из неизмененных осадков.

На основании визуального просмотра образцов базальтов и петрографического их изучения, а также по результатам изучения вторичных минералов силловый комплекс в скважине 477 можно разделить на два силла. Нижний силл (мощность около 13 м) – относительно низкотемпературный. Верхний силл (мощность около 34 м) более высокотемпературный. Нижний силл, вероятно, экранировал тепловое воздействие

вышележащего силла на осадки под подошвой силлового комплекса, вследствие чего глинистые минералы из этой зоны сохранили свой первичный терригенный состав.

Раздел 5. Взаимосвязь изменения химического состава осадков и трансформации состава гидротермальных растворов. Известно, что в процессе взаимодействия вода-порода происходит перераспределение химических элементов между гидротермальным раствором и вмещающими магматическими породами. Такие процессы изучены экспериментально и по скважинам глубоководного бурения [Bischoff, Dickson, 1975; Bischoff, Seyfried, 1978; Hajash, 1975; Mottl, Holland, 1978; Seyfried, Bischoff, 1979; Edmond et al., 1979; Курносов, 1986, Kurnosov et al, 2008]. При рассмотрении гидротермальных процессов в зонах спрединга в срединно-океанических хребтах, покрытых осадочным чехлом, в данном случае во впадине Гуаймас, общие известные схемы геохимических процессов в системе СОХ требуют внесения дополнений, ввиду существенного влияния осадочного покрова на преобразование гидротермального раствора, поступающего из фундамента, сложенного магматическими породами.

Изменения химического состава осадков из высокотемпературной зоны были сопоставлены с изменениями состава гидротермального раствора, проходящего сквозь осадочный чехол в Калифорнийском заливе. Разница в составах гидротермальных источников во впадине Гуаймас и на 21°с.ш. ВТП отнесена к искажению состава раствора при его прохождении сквозь осадочный покров в процессе взаимодействия раствор-порода [Гурвич, 1988; Богданов и др., 2006; Богданов, Сагалевич, 2002; Von Damm et al., 1985a, b]. Следовательно, увеличение или уменьшение содержания элементов в изливающемся на дне растворе после его прохождения сквозь осадки, должно отражать, соответственно, уменьшение или увеличение их содержания в гидротермально измененных осадках. Растворы на 21°с.ш. ВТП были выбраны в качестве репера ввиду близкого расположения ко впадине Гуаймас, лежащей на продолжении ВТП, а также из-за наибольшего количества данных по составу растворов для широкого спектра макро- и микроэлементов. По данным, приведенным Е.Г. Гурвичем [Гурвич, 1988], была построена элементограмма средних составов растворов гидротермальных источников во впадине Гуаймас, нормированных по среднему составу гидротерм в районе 21°с.ш. ВТП (Рис. 6).

Совместное рассмотрение элементограммы для гидротермально измененных осадков из скважины 477А и элементограммы для растворов, прошедших сквозь осадки в южном трогее впадины Гуаймас показало, что сильное обеднение растворов Cu, Zn и Cd в условиях их миграции сквозь осадочный покров и одновременное их обогащение

K, As и Rb коррелируется с ожидаемым сильным противоположным изменением содержаний этих элементов в гидротермально измененных осадках.

При сильном снижении концентрации Fe, Mn и Co в подводных гидротермальных источниках впадины Гуаймас по сравнению с гидротермами на 21°с.ш. ВТП в осадках

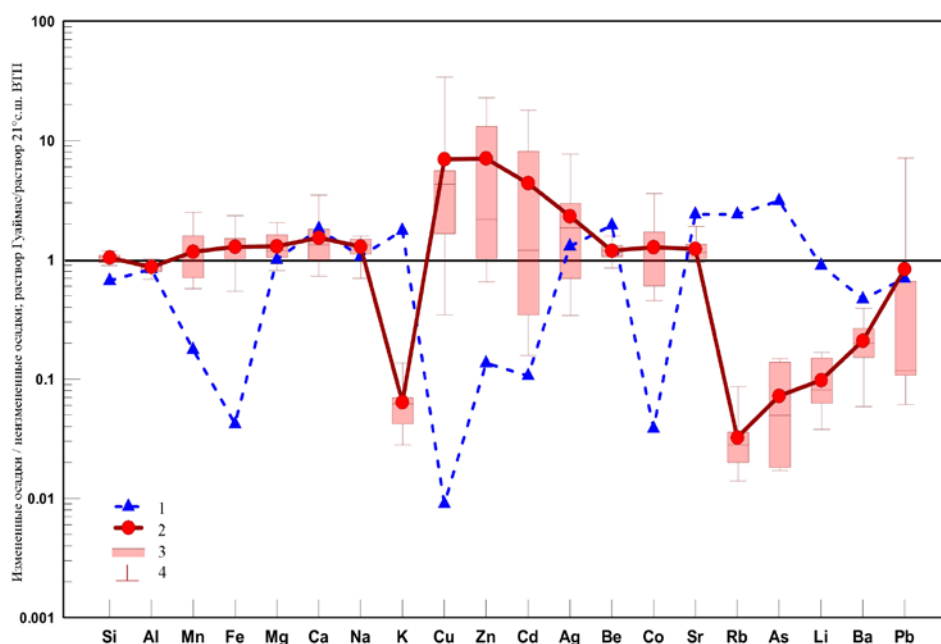


Рис. 6. Элементограммы. 1- средний состав гидротермальных растворов во впадине Гуаймас, нормированный по среднему составу гидротерм на 21°с.ш. ВТП (построена по данным Гурвич, 1988); 2 - средний состав гидротермально измененных осадков во впадине Гуаймас, нормированный по среднему составу неизмененных осадков; 3 интерквартильный размах (25-75%); 4 – минимальные и максимальные значения.

содержания этих элементов слабо возрастает. Измененные осадки сильно обеднены Li и Ba при неизменном содержании Li в растворе и снижении содержания Ba в растворе. При слабом увеличении содержания Na в измененных осадках, в растворе содержание Na остается без изменения. Раствор обедняется Si. Изменения содержания S, F, Ni, Hf, Ta и W в гидротермально измененных осадках слабое. Ti, P, Sc, V, Cr, Ga, Y, Zr, Nb, Th, U остаются в гидротермально измененных осадках практически неподвижными. В гидротермальном процессе РЗЭ в осадках остаются малоподвижными. Полученные результаты показали, что в процессе взаимодействия раствор-осадок осадочный покров влияет в разной степени для разных элементов на трансформацию состава горячих растворов, мигрирующих сквозь осадочный покров в южном трог впадины Гуаймас.

Наиболее сильное изменение концентрации в растворах установлено для Cu, Zn, Cd, K, Li, As, Rb и Ba. К этой группе элементов также относятся Sb, Cs, Tl, хотя для этих элементов такое поведение носит характер прогнозирования ввиду отсутствия данных по их содержанию в растворах. Осадочный покров умеренно влияет на изменение содержания в растворе Ag, Ca, Fe²⁺, Mo, Bi и Br. Осадочный покров почти не оказывает или оказывает незначительное влияние на содержание суммарного Fe, Mn, Co, Si, Be, Sr, Na, Mg, S, F, Ni, Al, Pb, Hf, Ta, W и РЗЭ в растворе, взаимодействующим с осадками. В условиях высокотемпературного (около 300°C) гидротермального изменения осадков

остаются в них неподвижными Ti, P, Sc, V, Cr, Ga, Y, Zr, Nb, Th и U и не имеют отношения к их содержанию в растворах, мигрирующих сквозь осадочный покров и разгружающихся на дне в южном трогге впадины Гуаймас.

По элементам, содержание которых в осадках определено, в то время как эти элементы не изучены в подводных гидротермах во впадине Гуаймас, дана ориентировочная прогнозная оценка их поведения при гидротермальном воздействии. На основании того, что в гидротермально измененных осадках сильно уменьшено содержание Sb, Cs и Tl и увеличено содержание Mo и Bi по сравнению с исходными осадками, можно заключить, что растворы при миграции через осадочный покров в южном трогге впадины Гуаймас заметно обогащаются Sb, Cs, Tl и обедняются Mo и Bi. Для Cs это предположение было подтверждено при сравнении по литературным данным содержания Cs в растворах в районе хребта Хуан-де-Фука и трогга Эсканаба, также являющимися примером рифтов, заполненных осадками, и с содержанием этого элемента в гидротермах 21°с.ш. ВТП, не перекрытого осадочным чехлом.

Совместное рассмотрение результатов изучения изменения содержания макро- и микроэлементов в гидротермально измененных осадках и в растворах, разгружающихся на дне, позволило получить наиболее приближенное к действительности понимание влияния осадочного покрова на трансформацию состава растворов, проходящих сквозь осадки, перекрывающие гидротермально активную зону спрединга в южном трогге впадины Гуаймас в Калифорнийском заливе и предложить модель этого процесса (Рис.7).

Заключение. Получены новые результаты изучения химического и минерального состава гидротермально измененных и исходных неизмененных осадков из глубоководных скважин, пробуренных по Программе океанского бурения во впадине Гуаймас Калифорнийского залива. Впервые для этого ключевого объекта получены данные по большому набору микроэлементов, включая редкоземельные элементы. Для оценки влияния осадочного покрова на трансформацию состава восходящих рудообразующих горячих растворов применен подход совместного анализа результатов изменения химического состава гидротермально измененных осадков и растворов, разгружающихся на дне. В результате проведенного исследования с целью выявить основные закономерности изменения вещественного состава верхнеплейстоценовых осадков, перекрывающих впадину Гуаймас (Калифорнийский залив), в условиях долгоживущей гидротермальной системы, а также под воздействием силлов, и влияния

осадочного покрова на трансформацию состава растворов, мигрирующих через него, установлено:

1. Основная перестройка химического и минерального состава осадков во впадине Гуаймас произошла в условиях гидротермальной системы, сформированной в осевой части рифтовой зоны. Выделено две зоны – высокотемпературная и относительно низкотемпературная. Основные преобразования осадков проявлены в высокотемпературной зоне.

2. Влияние силлов на преобразование минерального и химического состава осадков локально и второстепенно по сравнению с воздействием на осадки основной гидротермальной системы. Оно заключается в кратковременном тепловом воздействии на первые метры осадков, которые окружают силлы, и приводит к активизации в них поровых вод и, соответственно, к прохождению процесса взаимодействия вода-порода в период от внедрения силла до его остывания.

3. Главная трансформация состава гидротермальных рудообразующих растворов при их миграции сквозь осадочный покров и, в конечном итоге, разгружающихся на дне в виде «черных курильщиков», происходит в условиях высокотемпературного изменения осадков. Резкое изменение содержания ряда химических элементов в осадках в процессе взаимодействия вода-порода при температуре около 300°C коррелируется в разной степени с данными по изменению химического состава растворов при их пересечении осадочного покрова, полученными при сравнении состава подводных гидротермальных источников во впадине Гуаймас (с осадочным чехлом) и в осевой зоне Восточно-Тихоокеанского поднятия на 21°с.ш. (без осадков).

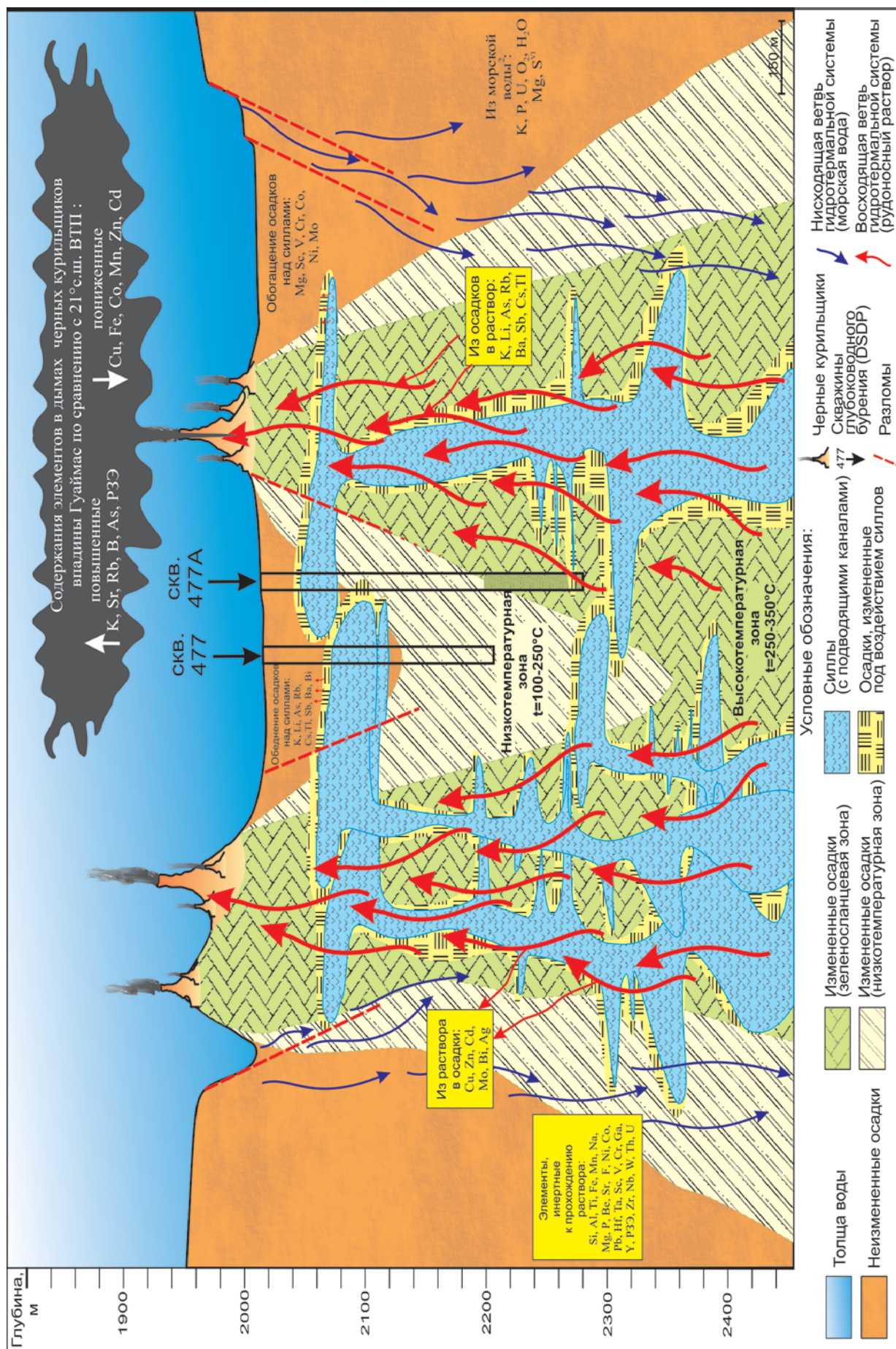


Рис. 7. Модель гидротермальной системы во впадине Гуаймас Калифорнийского залива. Примечание: с использованием данных по составу гидротермальных источников [Гурвич, 1998], и элементам, извлекающимся из морской воды [Гричук, 1996, Гричук, 2000]

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК

1. Курносое В.Б., Блинова Е.В. Гидротермальные изменения осадков и трансформация состава растворов во впадине Гуаймас Калифорнийского залива // Докл. АН. 2015. Т.461. № 2. С. 197-200.
2. Блинова Е.В., Курносое В.Б.. Гидротермальные изменения осадков в южном трое впадины Гуаймас Калифорнийского залива и трансформация состава растворов // Литология и полезные и ископаемые. 2015. № 6. С. 491-509.
3. Курносое В.Б., Сахаров Б.А., Блинова Е.В. Глинистые минералы в осадках гидротермально активного южного трога впадины Гуаймас, Калифорнийский залив // Литология и полезные и ископаемые (в печати).

Тезисы докладов и материалы конференций

4. Blinova E.V., Kurnosov V.B., Murdmaa I.O. (2011): Hydrothermal alteration of sediments in the Guaymas Basin, Gulf of California. In: Abstracts, 28th IAS Meeting of Sedimentology, Zaragoza, Spain (Eds. B.Bádenas, M.Aurell, A.M.Alonso-Zarza), p. 488.
5. Курносое В.Б., Блинова Е.В. Глинистые минералы гидротермально измененных терригенных осадков в рифтовой впадине Гуямас Калифорнийский залив. // Концептуальные проблемы литологических исследований в России: материалы 6-го Всероссийского литологического совещания (Казань, 26-30 сентября 2011 г.). – Казань: Казанский ун-т, 2011. – Том I. – с. 462-464
6. Blinova E.V., Kurnosov V.B., Murdmaa I.O. (2012): Alteration of sediments in the southern rift of the Guaymas Basin. In: Abstracts, 29th IAS Meeting of Sedimentology, Schlading, Austria (Eds. S. Missoni, H.J. Gawlick), p. 185.
7. Блинова Е.В. Преобразование химического состава осадков рифтовой впадины Гуаймас под воздействием гидротермального процесса. // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.) - Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. – Т. I.– с. 91-92.
8. Блинова Е.В. Влияние гидротермальной системы на преобразование химического состава осадков в активной рифтовой впадине Гуаймас в Калифорнийском заливе // Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. II – М.: ГЕОС, 2013 – с 151-154.

9. **Блинова Е.В.** Участие осадочного покрова в трансформации состава растворов во впадине Гуаймас Калифорнийского залива // Геохимия литогенеза. Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 283-286.
10. **Блинова Е.В., Курносов В.Б.** Гидротермальное изменение химического состава осадков, перекрывающих зону спрединга Восточно-Тихоокеанского поднятия // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием. г. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. С. 519-522.