



ЗАГАДКА КАЛЬЦИТОВЫХ ПСЕВДОМОРФОЗ. СУДЬБА ОТКРЫТИЯ МИШИ КАПЛАНА

Д. Г.-М. Н. Я. Э. Юдович
yudovich@geo.komisc.ru

В 1982 г. Э. Зюсс и соавторы сообщили о том, что в углеродистых приантарктических осадках (провинция Брансфилд и Антарктический п-ов) на глубине 1950 м, при нулевой температуре воды придонного слоя, ими был выявлен гексагидрат карбоната кальция: $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это был минерал *икаит*, открытый в 1964 г. в замерзающих водах гренландского фьорда Ика близ Ивигтуд [12].

В те годы всякая находка икаита была большой редкостью и привлекала внимание. Но все же главным предметом гордости авторского коллектива была не столько сама находка, сколько ее генетическая интерпретация: **они пришли к выводу о том, что именно по икаиту формировались кальцитовые псевдоморфозы, еще в 1905 г. найденные в Австралии и названные «глендонитом»**, а в дальнейшем описанные во многих других районах земного шара под самыми разными названиями. Из этого следовало, что не только сам икаит, но и кальцитовые псевдоморфозы по нему **являются климатическими индикаторами** — они указывают на холодный (или даже ледовый!) климат в период седиментации осадков, первоначально содержащих икаит. Поскольку сделанные выводы были далеко не тривиальны — статья была помещена в столь престижном журнале, как *Science*; а такие публикации ценятся в научном мире не ниже, чем публикации в знаменитой британской *Nature*...

После этого появилась по меньшей мере дюжина статей, перечень которых дан нами в табл. 1. В них описывались: (а) находки шестиводного гидрата-икаита; (б) находки одноводного гидрата — моногидрокальцита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (в) кальцитовые псевдоморфозы по этим нестабильным минералам, образовавшиеся вследствие повышения температуры (г), получение гидратов CaCO_3 в эксперименте. Все эти работы подтверждают главный геологический вывод: гидраты CaCO_3 образуются

только при температуре, близкой к 0 °C, и поэтому, несомненно, являются индикаторами холодного климата в период седиментации.

И всё бы выглядело хорошо, если бы не одно обстоятельство, к сожалению уже давно ставшее обыденным в запад-

гульки. Существовало убеждение, что эти образования — псевдоморфозы по более ранним минералам. В качестве таковых называли гейлюссит, глауберит, гипс, целестин, ангидрит, серу, тенардит и неизвестные легкорастворимые соли.

В процессе своих региональных работ по мезозою севера Восточной Сибири он провел фундаментальное изучение этих образований в юрско-нижненемеловых отложениях Якутии, описав их в двух десятках разрезов по Анабару, Оленеку, Лене и побережью моря Лаптевых [2]. Он установил, что на этой громадной территории (около 0.7 млн км²) горизонты с псевдоморфозами прослеживаются на расстояние 1—2 тыс. км.

По совокупности признаков изученных им псевдоморфоз в отложениях J-K₁ севера Сибири М. Е. Каплан пришел к выводу о том, что они формировались в алевритово-глинистых осадках верхней и нижней сублиторали нормально аэрируемого, возможно несколько опресненного морского бассейна в периоды похолоданий климата. Они образовались в раннем диагенезе в жидком илу на границе вода/осадок:

«Об этом свидетельствуют очень низкое содержание нерастворимого остатка, что возможно лишь при относительно свободном росте кристаллов; частая приуроченность псевдоморфоз к норам и ходам бентосных животных; огибание кристаллов слоистостью; редкие находки окатанных, вымытых из осадка псевдоморфоз с обломанными концами кристаллов; случаи примыкания слоистого осадка к кристаллам, по-видимому, выступавшим над поверхностью дна. Все остальные диагенетические минеральные новообразования — пирит и конкреционные карбонаты — возникли позже и всегда облекают псевдоморфозы» [2, с. 69].

М. Е. Каплан отверг возможность замещения кальцитом всех предполагавшихся ранее эвапоритовых минералов (гейлюссита, глауберита и др.), посколь-



Михаил Ефимович Каплан

ной науке, — игнорирование российского приоритета. Ни Зюсс и его соавторы, ни те, кто разрабатывал эту тему позже, не ссылались на своего российского предшественника... **В действительности фундаментальное описание кальцитовых псевдоморфоз и принципиальный генетический вывод были впервые сделаны Михаилом Ефимовичем Капланом — литологом из ленинградского ВНИГРИ, умершим от рака в 40 лет, в самом расцвете своего таланта.**

Согласно мощному обобщению Миши Каплана, в разновозрастных отложениях Северной Америки, Европы, Азии и Австралии неоднократно описывали необычные кристаллические кальцитовые образования под местными названиями: *псевдогейлюссит, ячменные зерна, ярровит, тинолит, глендонит, геннайши, беломорские ро-*



Таблица 1

Некоторые исследования кальцитовых псевдоморфоз и гидратов CaCO_3 в хронологической последовательности

Краткое содержание	Год	Ссылка
М. Е. Каплан: Фундаментальное изучение морфологии и генезиса кальцитовых псевдоморфоз в юрско-нижнемеловых отложениях Якутии, в двух десятках разрезов по Анабару, Оленеку, Лене и побережью моря Лаптевых (см. текст)	1978	2
В углеродистых приантарктических осадках (провинция Брансфилд и Антарктический п-ов) на глубине 1950 м и при нулевой температуре воды придонного слоя был выявлен гексагидрат кальцита: $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Очевидно, именно по нему формируются псевдоморфозы, называемые «глендонитом»	1982	12
В крупнейшем в мире ($\sim 1244 \text{ км}^2$) высокогорном пресноводном озере Севан вследствие испарения ежегодно происходит сильное пересыщение по карбонату и из подщелоченных вод с минерализацией 716 мг/л и pH 8.5—9.1 ежегодно осаждается 0.03 мм карбонатов, что составляет 24 тыс. т. Преобладающим осадком является кальцит, содержащий около 2 % MgCO_3 , о чем можно судить по небольшому смещению главного рефлекса в сторону больших углов — до значений 3.022 Å (вместо 3.030 Å для химически чистого кальцита). Наряду с ним в западной части озера отмечено образование Mg-кальцита, содержащего 2—10 % MgCO_3 (значения d/n от 3.028 до 3.022 Å). Однако главной экзотикой минерального осадка является присутствие «пористой и дырячкой корочки, лежащей на дне», сложенной моногидрокальцитом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, с характерными рефлексами 4.32, 3.07 и 2.16 Å. Этот минерал отмечен только в мелководных осадках, на глубоководье его нет [3, с. 43]	1983	3
В середине 19 в. в грязях Ярроу-Слейк на р. Тин в СВ Англии были описаны пористые псевдоморфозы по каким-то кристаллам, названные «ярровитом» (Jagrowite). И лишь в 1985 г. Ширман и Смит показали, что это псевдоморфозы по метастабильному икаиту, который кристаллизуется при температуре около 0 °C. Этот псевдоморфный «ярровит» в других регионах описывали как «псевдогейлиосит», «тинолин», «глендонит», «фундилит» и др. Все они — суть псевдоморфозы по икаиту и потому могут рассматриваться как минеральные палеотермометры	1985	11
В глубоководном конусе выноса р. Заир обнаружены слабо сцепментированные полупрозрачные пористые агрегаты коричневого кальцита с реликтами икаита. Считают, что икаит образовался по первоначальному аутигенному кальциту-1 при $T < 5$ °C в анаэробной среде, обогащенной ОВ, и затем снова замещался микрокристаллическим кальцитом	1987	7
По берегам крупных озер Лахонтан и Моно в СЗ Неваде развиты пористые четвертичные известковые туфы. В их пустотах находится кристаллический кальцит с размером индивидов до 10 см. Считалось, что это псевдоморфозы по содовому минералу гейлиоситу, и для них употребляли специальный термин «тинолит». Однако более тщательное исследование показало, что прекурсором «тинолита» был икаит $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, неустойчивый при температурах выше 0 °C. Поэтому предполагают, что наличие «тинолитов» отражает климатические изменения, связанные с оледенениями	1989	10
«Глендонит» был описан в 1905 г. (David T. W. et al.: цит. по: [9]) в Глендонбруке, Нов. Южн. Уэльс, и представляя собой псевдоморфозы кальцита (а также гипса) по предполагаемым глаубериту, мирабилиту, а также открытому позже икаиту.		
В нижнемеловых глинистых сланцах и песчаниках, а также в эллипсоидальных карбонатных мегаконкрециях (размером до 0.5 м) на юге бас. Эроманга в Южн. Австралии описаны сфероидальные розетки или пучки кристаллов кальцита диаметром от 20 до 150 мм. Мелкие кристаллы в поперечном сечении треугольные или трапециевидные, более крупные (до 65 мм) пластинчатые с искривленными гранями и ребрами. Это кальцит-1, темный серокоричневый вследствие обилия включений глинистых и песчаных частиц. На него нарастает (или выполняет трещинки) белый кальцит-2. Образования кальцита-1 отнесены к глендониту. В данном случае крупные кристаллы кальцита напоминают по форме первые два минерала, а мелкие — икаит. Считают, что описанные глендониты образовались в холодных (перигляциальных) прибрежных водах раннего мела	1990	9
В известковых туфах на выходе холодных соленых источников* в Роване (о. Хоккайдо, Япония) описано осаждение моноклинного икаита зимой и сферических образований фатерита (в ассоциации с кальцитом и моногидратом кальцита) в более теплое время года. Пемзообразный облик и зональность сферических агрегатов фатерита указывают на его образование при разрушении икаита	1999	5
На острове Аксель-Хейберг в Канадском арктическом архипелаге в соленосных источниках образуются травертины, в которых присутствуют эвгедральные кристаллы икаита длиной до 0.5 см, неустойчивые в летнее время года. Считают, что образованию икаита способствовал определенный химический состав растворов в сочетании с длительным низкотемпературным периодом его кристаллизации	2001	8
Экспериментальные работы и находка икаита на ЮЗ Гренландии как осадка в почти замерзающих насыщенных по карбонату донных водах фьорда Ика, а также быстрое его разложение до безводного CaCO_3 указывают на его метастабильность. Необычные кальцитовые псевдоморфозы, описанные как «глендониты» и «тинолиты», образовались по икаиту и могут служить палеотермометрами	2001	13
В эксперименте польских ученых икаит получали при температуре около 0 °C и добавках калгона, который препятствует кристаллизации кальцита. Полученный продукт представлял собой моноклинные идиоморфные кристаллы размером до 0.1	2001	14

* Вода источников имеет следующие параметры: $T = 10.7$ °C, pH = 6.7, Cl = 3.9 г/л, $\text{HCO}_3 = 5.68$ г/л



Продолжение табл. 1

В оз. Хубсугул, вода которого обладает слабощелочной реакцией (pH 7.8—8.2) и повышенным отношением Mg/Ca , присутствует моногидрокальцит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что связывают кроме прочего с эпизодами похолодания климата.	2005	1
Моногидрокальцит — гексагональный $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — установлен в голоценовых диатомовых илах оз. Хубсугул в количестве до 7—10 %. Генезис этого метастабильного минерала исследователям неясен. Считают, что для его образования необходимы pH не ниже 8.1, пересыщение вод по карбонату Ca , определенный интервал отношения Mg/Ca и наличие в растворе таких протекторов, как Mg^{2+} и фосфат-ион	2006	4

ку они не могут формироваться при температурах, близких к нулевым*. Он присоединяется к идее, подсказанной ему В. Б. Татарским, — о том, что субстратом для кальцитовых псевдоморфоз замещения послужил метастабильный шестиводный карбонат икаит — $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образование которого в настоящее время наблюдается в углекислых источниках, разгружающихся в ходовые прибрежные воды Гренландии.

Подбирая материалы для лекции «Минеральные индикаторы климата», я нашел и прочитал все сочинения, перечисленные в табл. 1, и обнаружил то, о чем сказано выше: М. Е. Каплан копал эту тему не только раньше всех, но шире и глубже тех, кто работал позднее. Хотя я хорошо знал коллег Миши Каплана по ВНИГРИ — моих друзей-литологов Бориса Лебедева (давно уже профессорствующего в Петербургском университете) и его жену Галю Лебедеву, в период моей аспирантуры в Ленинграде (1965—1966) с Мишой Капланом мы лично не были знакомы, о чем я спустя почти полвека — горько сожалею. Как рассказывали мне Лебедевы и как напечатано в некрологе-1978, подписанном среди прочих и такими людьми, как академики Б. С. Соколов и А. Л. Яншин, крупнейшие сибирские литологи и геологи В. Н. Сакс и И. В. Николаева, родившийся 20 января 1937 г. в Одессе Миша Каплан был весьма незаурядной, обаятельной личностью: высокоталантливым, всегда веселым и открытым, вдобавок (что знали его коллеги по тяжелейшим сибирским полям) — отважным и мужественным человеком.

С фотографии, снятой незадолго до его смерти, на нас смотрит ясноглазый бородатый красавец — настоящий древний витязь, удивительно похожий на своего тезку — дорогого мне человека Мишу Соколова. Умного, общительного, доброжелательного Мишу Каплана хорошо знали, уважали и любили не только ленинг-

радцы (ВНИГРИ, НИИГА-СевМоргео), но и сибиряки, с которыми он тесно сотрудничал: в Институте геологии и геофизики СО АН СССР, в СНИИГТиМСе, в Якутии. Творческий масштаб М. Е. Каплана был очень значителен: к 40 годам он не только опубликовал около 60 первоклассных статей и отличную книжку по своей кандидатской — «Литология морских мезозойских отложений Восточной Сибири» (Тр. ВНИГРИ, 1976, вып. 357), но и, будучи блестящим эрудированным геологом, — перевел «Геологию глин» Ш. Милло, перевел и отредактировал «Морскую геологию» Ф. Шеппарда, поместил в «РЖ Геология» около 200 рефератов.

Прекрасно, что в нашем институте усилиями академика Н. П. Юшкина увековечена память Миши Соколова. Мне бы хотелось, чтобы имя Миши Каплана, творчество которого оборвалось на крутом взлете, также не было забыто — и не только в Петербурге или Новосибирске, но и во всей российской литологии, в которой он оставил столь яркий след.

Литература

1. Жданова А. Н., Солотчина Э. П. Моногидрокальцит в осадках озера Хубсугул как индикатор изменения климата // Минералогические музеи: Материалы 5-го Междунар. симпоз. СПб.: СПБУ, 2005. С. 116—118.
2. Каплан М. Е. Кальцитовые псевдоморфозы в юрских и меловых отложениях севера Восточной Сибири // Геол. и геофиз., 1978. № 12. С. 62—70.
3. Резников С. А., Туровский Д. С. Новые данные о минералогическом составе и распределении карбонатов в донных отложениях оз. Севан // Вопросы химии природных вод, методы их исследования. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. С. 36—44 (Гидрохим. Материалы. Т. 88).
4. Солотчина Э. П., Столповская В. Н., Кузьмин М. А. и др. Первые результаты минералогических исследований глубоководных осадков озера Хубсугул (Монголия) // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. Семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 190—191.
5. Ito T., Matsubara S., Miyawaki R. Vaterite after ikaite in carbonate sediment // Ganko = J. Miner., Petrol. And Econ. Geol., 1999. Vol. 95. № 5. P. 176—182.
6. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхайско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с.
7. Jansen J. H. F., Woensdregt C. F., Kooistra M. J., Gaast S. J. van der. Ikaite pseudomorphs in the Zaire dep-sea fan: An intermediate between calcite and porous calcite // Geology, 1987. Vol. 15. № 3. P. 245—248.
8. Omelon S. R., Pollard W. H., Marion G. M. Seasonal formation of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: Assessing conditional constrains for natural crystal growth // Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. Vol. 65. № 9. P. 1429—1437.
9. Sheard M. J. Glendonites from the southern Eromanga basin in South Australia: paleoclimatic indicators for Cretaceous ice // Quart. Geol. Notes Geol. Surv. S. Austral., 1990, № 114. P. 17—23.
10. Shearman D. J., McGugan A., Stein C., Smith A. G. Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, precursor of the tinolites in the Quaternary tufas and tufa mounds of the Lahontan and Mono Lake Basins, western United States // Bull. Geol. Soc. Amer., 1989. Vol. 101. № 7. P. 913—917.
11. Shearman D. J., Smith A. J. Ikaite, the parent mineral of jarowite-type pseudomorphs // Proc. Geol. Soc., 1985. Vol. 96. № 4. P. 305—314.
12. Suess E., Balzer W., Hesse K.-F., Müller P. J., Ungerer C. A., Wefer G. Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of the Antarctic shelf: precursors of glendonites // Science, 1982. Vol. 216. № 4550. P. 1128—1131.
13. Swainson I. P., Hammond R. P. Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Cold comfort for glendonites as paleothermometers // Amer. Miner., 2001. Vol. 86. № 11—12. P. 1530—1533.
14. Vlos D., Zabinski W. Ikaite $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ I jego syntezę // Geologia, 2001. Vol. 27. № 2—4. P. 307—314.

* Заметим, однако, что исследованиями акад. Н. П. Юшкина в Арктике показано, что вымораживание растворов может приводить к такой их концентрации, в которой становится реальной садка солевых минералов! Во всяком случае при морозном выветривании сульфидоносных черных сланцев Пай-Хоя образовался широкий спектр сульфатов, сульфато-фосфатов и других как бы «эвапоритовых» минералов, ранее считавшихся типовыми только для жарких аридных обстановок [6].