

Термодинамический анализ устойчивости первичных и вторичных минералов в мелилит-нефелинитовых туфах с отпечатками *Australopithecus afarensis* (Лаетоли, северная Танзания)*

Е. Н. Перова¹, А. Н. Зайцев^{1,2}, Д. Спратт²,
Н. С. Власенко¹, Н. В. Платонова¹, О. Г. Бубнова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Центр визуализации и анализа, Департамент наук о Земле, Музей естественной истории,
Великобритания, SW 7 5BD, Лондон, Кромвель-роуд

Для цитирования: Перова, Е. Н., Зайцев, А. Н., Спратт, Д., Власенко, Н. С., Платонова, Н. В., Бубнова, О. Г. (2022). Термодинамический анализ устойчивости первичных и вторичных минералов в мелилит-нефелинитовых туфах с отпечатками *Australopithecus afarensis* (Лаетоли, северная Танзания). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 67 (2), 227–242. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.202>

Вулканическая область Лаетоли в северной Танзании является важным антропологическим объектом, где установлены древнейшие на Земле (3.66 млн лет) отпечатки ступней ног *Australopithecus afarensis*. Среди вулканических пород преобладают эоловые туфы, образование которых произошло в интервале 4.36–3.63 млн лет назад. В разрезе эоловых туфов, слагающих верхние отложения Лаетоли, присутствует восемь слоев «маркирующих туфов», в одном из которых и установлены отпечатки *Australopithecus afarensis*, которые наблюдаются на поверхности слоя белого туфа, являющегося частью маркирующего туфа № 7. В составе маркирующих туфов выделяются две минеральные ассоциации. Первая ассоциация включает первичные минералы туфов, это клинопироксен (диопсид, авгит, эгирин-авгит), нефелин, мелилит (акерманит и алюмоакерманит), гранат (андрадит и шорломит), магнетит и др. Вторая минеральная ассоциация представлена вторичными минералами: монтмориллонитом, кальцитом и филлипситом. Эти минералы образуются в результате замещения первичных минералов, а также вулканического стекла и кристаллизуются в межзерновом пространстве. Главные первичные минералы туфов (мелилит и нефелин) устойчивы при широких значениях активности натрия и величине рН. При снижении активности натрия в минералобразующей среде, в слабощелочных, нейтральных и кислых условиях (рН < 10) оба породообразующих минерала замещаются монтмориллонитом. Отсутствие монтмориллонита в присутствии кальцита в составе измененных нефелинитовых туфов вулкана Садимана (который рассматривается как вероятный источник туфов Лаетоли), для которых характерно присутствие каолинита, по-видимому, связано с более высокими значениями lgH₂O в процессе замещения первичных минералов туфов. Распре-

* Работа выполнена при поддержке Ngorongoro Conservation Area Authorities (Tanzania), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-05-00835) и The Natural History Museum (London). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

деление полей устойчивости первичных и вторичных минералов туфов на диаграмме связывающей величины $\lg a\text{HCO}_3$ и pH указывает на то, что процесс преобразования туфов Лаетоли проходил в более кислых (pH = 5–7) условиях среды минералообразования по сравнению с условиями при изменениях туфов Садимана (pH > 10).

Ключевые слова: мелилит, нефелин, монтмориллонит, кальцит, туф, Лаетоли, Танзания.

1. Введение

В северной Танзании находятся несколько уникальных геологических и антропологических объектов, которые располагаются в районах рифта Грегори, входящего в восточную ветвь Восточно-Африканского рифта, прилегающего к нему Кратерного нагорья, а также плато Серенгети (Harrison, 2011; Scoon, 2018). Вулканическая активность в этой области началась около 5.9 млн лет назад, с образования вулкана Эссимингор (Mana et al., 2012), и продолжается до настоящего времени (Mitchell and Dawson, 2007). Самыми известными геологическими объектами являются действующий карбонатит-нефелинит-фонолитовый вулкан Олдоиньо Ленгаи (Dawson, 2008; Keller and Zaitsev, 2012), гигантская кальдера Нгоронгоро, сложенная породами, варьирующими по составу от базальта до трахидацита (Mollet et al., 2008), и ущелье Олдувай, в котором обнажены базальты, различные по составу туфы, связанные с вулканизмом Кратерного нагорья, и озерные отложения (Hay, 1976) (рис. 1). В туфовых отложениях ущелья Олдувай впервые найдены и описаны череп австралопитека *Paranthropus boisei*, а также останки *Homo habilis* (Leakey, 1959; Leakey et al., 1964).

Другим важным антропологическим объектом является область Лаетоли, которая примыкает к юго-западной части Кратерного нагорья. Здесь в конце 1970-х гг. были обнаружены многочисленные отпечатки животных, а также отпечатки ступней *Australopithecus afarensis* (Leakey and Hay, 1979), которые являются древнейшим свидетельством бипедализма — способности человекоподобного существа ходить на двух конечностях. Туфовые отложения с отпечатками *Australopithecus afarensis* закрыты консервационным курганом и были недоступны для исследований в течение длительного времени (рис. 2).

Полевые исследования, проведенные в последние годы (Musiba et al., 2008, 2020; Getti et al., 2001, 2011; Zaitsev et al., 2019, 2020), показывают, что происходит постепенное разрушение туфов Лаетоли, а также разнообразных отпечатков в них вследствие физического и химического выветривания и необходимы меры для разработки технологии по консервации и сохранению отпечатков *Australopithecus afarensis*. В данной статье мы рассматриваем возможные физико-химические условия, при которых происходит разрушение первичных минералов туфов, а также образование вторичных минералов в этих ассоциациях.

2. Туфы Лаетоли

Область Лаетоли, площадью около 1600 км², сложена разнообразными вулканическими породами, среди которых преобладают эоловые туфы (рис. 3 в Zaitsev et al., 2021). Общая мощность туфовых отложений достигает 150 м, и они разделяются на две структурные единицы: «нижние отложения Лаетоли», мощностью около



Рис. 1. Цифровая модель рельефа (SRTM модель, февраль 2000 г., NASA/JPL-Caltech), показывающая крупные вулканы и туфовые отложения в области Кратерного нагорья в северной Танзании. Возрастные данные из работ Mollel (2007), Dawson (2008) и Deino (2011, 2012). Опубликовано с разрешением Oxford University Press (Zaitsev et al., 2021)

64 м, которые располагаются на породах докембрийского фундамента, и «верхние отложения Лаетоли», мощностью 44–59 м, которые перекрываются туфами Ндо-ланья и базальтами Огол (Нау, 1987; Harrison, 2011; Zaitsev et al., 2021). Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования первичных минералов туфов (калиевый полевой шпат, биотит и роговая обманка) показывают, что возраст их образования варьирует от 4.36 до 3.85 млн лет для нижних отложений Лаетоли; образование минералов, слагающих верхние отложения Лаетоли, происходило в интервале от 3.85 до 3.63 млн лет (Deino, 2011).

В разрезе эоловых туфов, слагающих верхние отложения Лаетоли, выделяется восемь слоев так называемых «маркирующих туфов» (Нау, 1987). Эти отложения

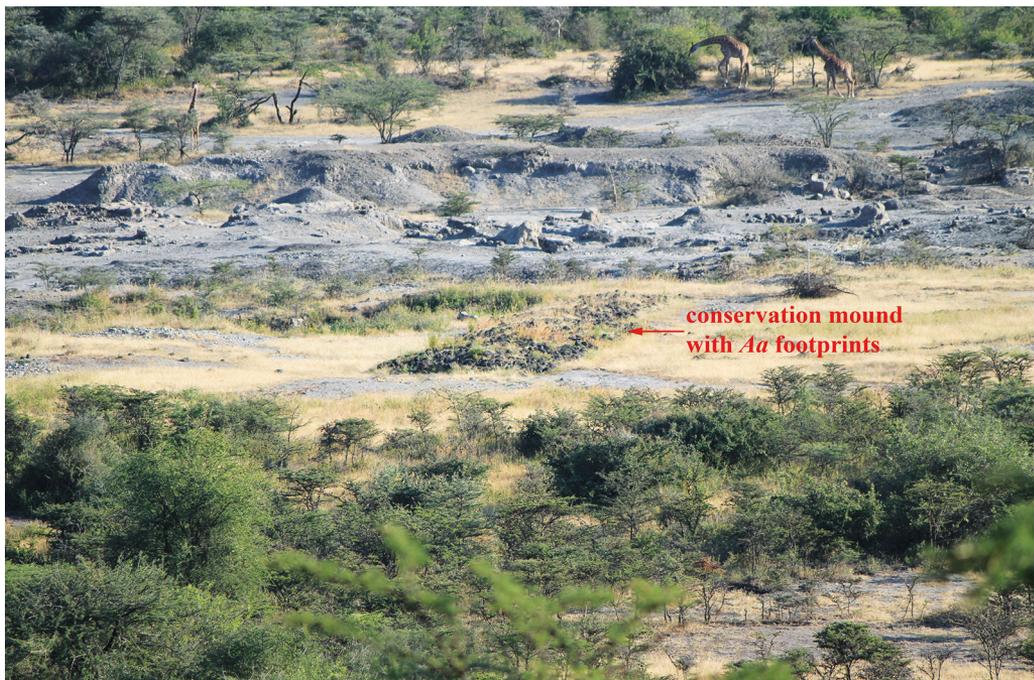


Рис. 2. Консервационный курган, покрывающий поверхность туфа с отпечатками *Australopithecus afarensis* (фотография А. И. Савчѐнка)

образовались при цементации вулканического пепла, который после отложения не перемещался в пространстве под действием каких-либо внешних факторов, главным образом ветра и сезонных вод. Мощность туфов варьирует от первых сантиметров до 0.5 м, они представлены мелко-, средне- и крупнозернистыми породами серого (различных оттенков), бежевого и белого цвета (рис. 3). По набору главных и второстепенных минералов все маркирующие туфы подобны друг другу, при этом минералы в пределах индивидуальных туфов характеризуются значительными вариациями в составе (McHenry, 2011; Zaitsev et al., 2015, 2019).

Наиболее изученным является маркирующий туф № 7 (Hay, 1987; Barker and Milliken, 2008; McHenry, 2011; Zaitsev et al., 2011, 2015, 2019, 2020). Это обусловлено тем, что именно в нем были обнаружены многочисленные отпечатки следов древних животных, а также отпечатки ступней *Australopithecus afarensis* (Leakey and Hay, 1979; Musiba et al., 2008; Zaitsev et al., 2020). В разрезе туфа выделяются четыре слоя общей мощностью до 50 см, которые различаются по цвету, текстуре, структуре и соотношению первичных и вторичных минералов — авгит-биотитовый, слоистый, белый и серый туфы (рис. 3, б) (Zaitsev et al., 2019). Слоистый, белый и серый туфы также известны в антропологических и геологических публикациях как «Footprint Tuff».

Минеральный состав туфов, а также химический состав слагающих их минералов указывают на то, что источником пепла является вулканический комплекс, который по своему составу соответствует мелилитовому нефелиниту (Barker and Milliken, 2008), при этом возможно, что в составе этого комплекса могли при-



Рис. 3. Маркирующие туфы Лаетоли: а — № 1; б — № 7

существовать и карбонатиты, на что указывают данные по составу силикатно-карбонатных расплавных включений в магнетите (Zaitsev et al., 2015, 2019). Вулкан Садиман, располагающийся примерно в 20–25 км к востоку от области Лаетоли (рис. 1) и сложенный нефелинитовыми туфами и лавами, рассматривался как наиболее вероятный вулканический источник для туфов Лаетоли (Нау, 1978), однако имеющиеся данные по составу пород, слагающих Садиман, пока не подтверждают это предположение (Zaitsev et al., 2011, 2012). С учетом опубликованных данных по возрасту и минералогии пород, слагающих вулкан Мосоник (Zaitsev et al., 2015, 2019), он может рассматриваться как возможный альтернативный источник туфов Лаетоли.

3. Минералогия

В составе маркирующих туфов выделяются две минеральные ассоциации (Нау, 1978; Barker and Milliken, 2008; McHenry, 2011; Zaitsev et al., 2015, 2019). Первая ассоциация представлена минералами, которые были захвачены расплавом во время извержения вулкана, и мы рассматриваем их как первичные минералы. Главными среди них являются клинопироксен, варьирующий по составу от диопсида до эгирин-авгита, магнетит, перовскит, гранат, представленный рядом андрадит — шорломит, нефелин и флогопит; второстепенные и аксессуарные минералы представлены титанитом, апатитом, санидином, керсутитом, ильменитом, пирротинитом и халькопиритом (рис. 4). Отдельно отметим присутствие минералов из группы

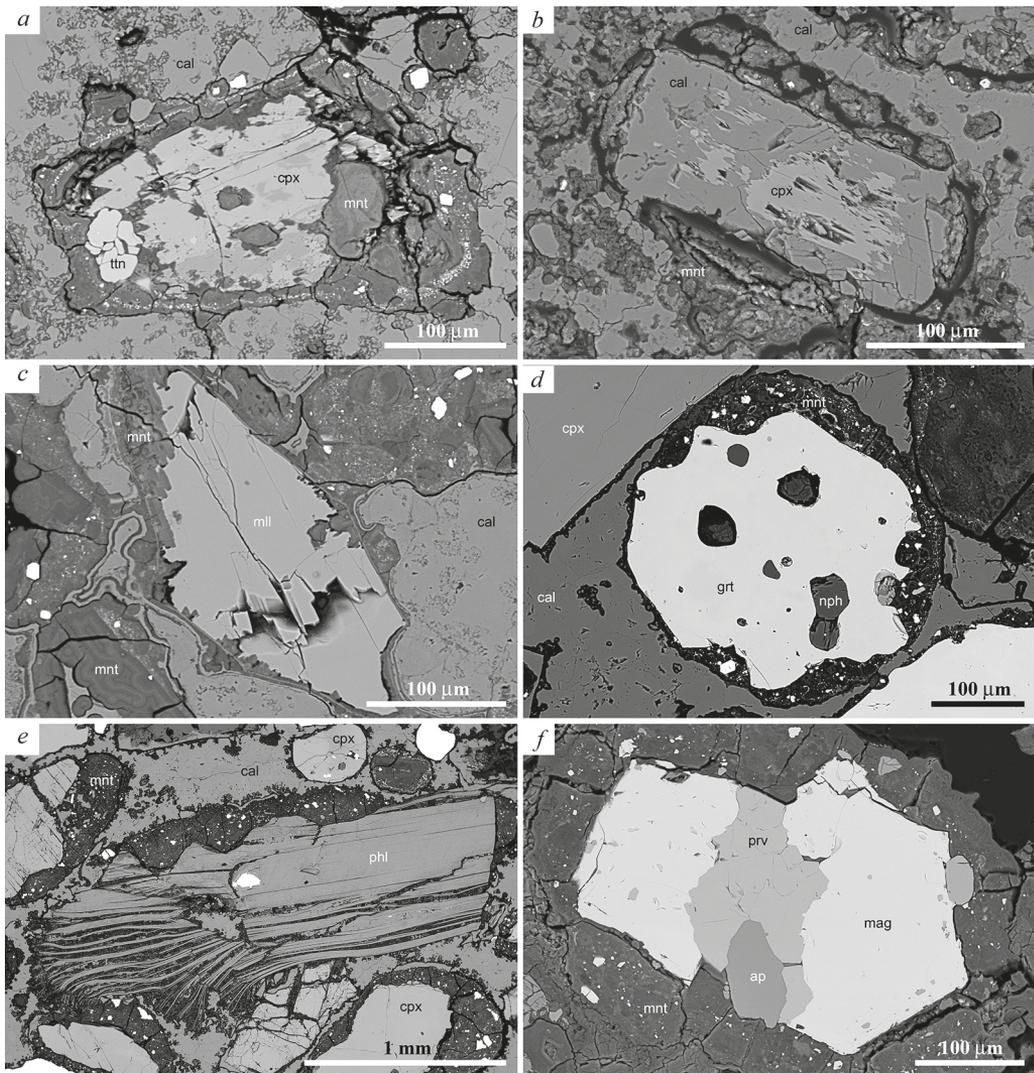


Рис. 4. Первичные минералы маркирующего туфа № 7: *a, b* — клинопироксен (cpx); *a* — титанит (tn); *c* — мелилит (mll); *d* — гранат (grt); *e* — флогопит (phl); *f* — магнетит (mag), перовскит (prv), апатит (ap). Вторичные минералы представлены монтмориллонитом (mnt) и кальцитом (cal). Изображение в обратно-рассеянных электронах

мелилита, акерманита и алюмоакерманита. Эти минералы являются достаточно редкими и установлены только в составе маркирующего туфа № 7, где они наблюдаются в виде корродированных, замещенных с краев монтмориллонитом зерен (рис. 4, *c*).

Вторая ассоциация представлена минералами, которые образовались при изменении первичных минералов, вулканического стекла, а также кристаллизовались в межпоровом пространстве и цементировали пепловые отложения. Это монтмориллонит, кальцит (рис. 5) и филлипсит; аксессуарные вторичные минералы представлены баритом, анальцимом и точно не диагностированным Ва-Мп

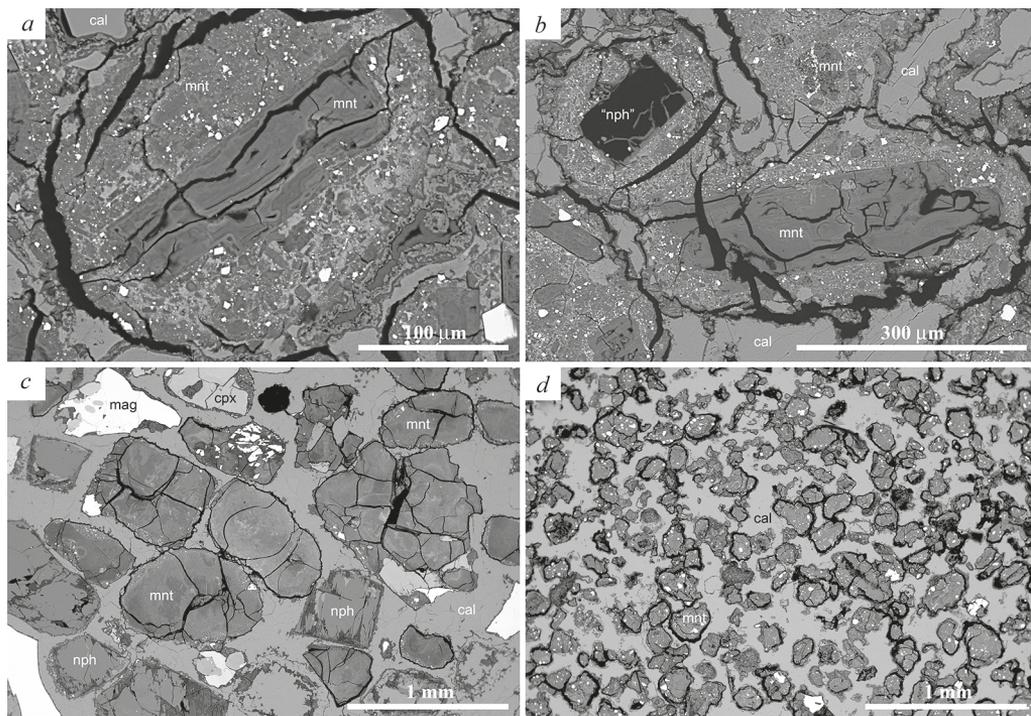


Рис. 5. Вторичные минералы маркирующего туфа № 7: *a – c* — полные и частичные псевдоморфозы монтмориллонита (mnt) по мелилиту и нефелину (nph); *c, d* — «псевдоморфозы» монтмориллонита по вулканическому стеклу пепловых частиц. Кальцит (cal) присутствует в составе измененного вулканического стекла, а также является цементом туфа. Изображение в обратно-рассеянных электронах

гидроксидом. Диагностика монтмориллонита основана на данных рентгенофазового анализа, который проводился в следующей последовательности: (i) съемка обзорной дифрактограммы (диапазон углов отражения $2\Theta = 3...85^\circ$) стандартно подготовленного образца (Frank-Kamenetsky, 1975); (ii) съемка дифрактограммы воздушно-сухого образца (диапазон углов $2\Theta = 3...55^\circ$) для определения фазового состава глинистой фракции (Frank-Kamenetsky, 1983; Moore and Reynold, 1997); (iii) съемка дифрактограммы воздушно-сухого образца, насыщенного этиленгликолем (диапазон углов $2\Theta = 3...45^\circ$) для определения смектитов и смешнослойных образований в составе глинистой фракции; (iv) съемка дифрактограммы воздушно-сухого отожженного образца (диапазон углов $2\Theta = 3...55^\circ$) для определения фазового состава глинистой фракции (смектитов, каолинита, хлорита); (v) съемка дифрактограммы разориентированного воздушно-сухого образца в области дифракционно-го максимума 060 смектитов для диагностики смектитов.

Среди первичных минералов самыми неустойчивыми являлись мелилит и нефелин, которые сейчас иногда наблюдаются в виде реликтов в частичных псевдоморфозах или чаще полностью замещены монтмориллонитом, кальцитом и филлипситом (рис. 5, *a – c*). Все маркирующие туфы содержат многочисленные удлиненные таблитчатые выделения, сложенные монтмориллонитом, которые с высокой долей вероятности являются псевдоморфозами по мелилиту, а также короткопризматич-

ческие, иногда с квадратным сечением выделения, которые можно рассматривать как полные псевдоморфозы по нефелину (рис. 5, *b*) (Нау, 1978; Zaitsev et al., 2019).

Более устойчивым в атмосферных условиях минералом является клинопироксен, однако и он замещается смесью вторичных минералов (монтмориллонитом, кальцитом) по краям зерен (см. рис. 3, *a, b*). Отметим, что перовскит, андрадит, шорломит, апатит, а также магнетит являлись устойчивыми минералами во время преобразования вулканического пепла и в туфах они представлены зернами без видимых изменений.

В составе туфа присутствуют также многочисленные округлые или овальные пепловые частицы, которые изначально могли быть полностью сложены вулканическим стеклом. К сожалению, детальные электронно-микроскопические исследования образцов туфов не выявили реликтов неизмененного вулканического стекла, и все частицы сейчас заполнены монтмориллонитом с примесью кальцита и филлипсита (рис. 5, *c, d*). Подобные по минеральному составу нефелинитовые туфы присутствуют и в отложениях вулкана Садиман, однако в их составе отсутствует мелилит или псевдоморфозы по мелилиту, а вместо монтмориллонита присутствует каолинит (диагностика каолинита основана на данных электронно-микроскопических исследований, рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии).

Физическое и химическое изменение туфов Лаетоли происходило как в момент формирования пород, так и в настоящее время. На это указывают результаты исследований, выполненных Ч. Мусибой с соавторами (Musiba et al., 2008), специалистами института Гетти (Getty..., 2001, 2011), и наши данные, полученные в 2016 г. (Musiba et al., 2020). Сравнение фотографий отпечатков, сделанных в различные годы, показывает существенные изменения в морфологии отпечатков; мы полагаем, что, с одной стороны, происходит физическое разрушение кальцита вследствие высокого статического давления со стороны консервационного кургана (см. рис. 2) на поверхность туфа, с другой стороны, возможно, происходит и растворение кальцита во время поступления метеорных вод, связанных с сезонами дождей.

4. Физико-химические условия при образовании туфов Лаетоли

В настоящее время область Лаетоли представляет собой смесь саванной и лесной растительности, с двумя сезонами дождей и температурой туфов на глубине 30 см от поверхности от 20.3 (в конце сезона дождей) до 26.5 °С (в конце сухого периода). Можно полагать, что подобные условия были и при начале формирования вулканических отложений в районе Лаетоли (Su and Harrison, 2015). Анализ современной метеорной воды, отобранной с поверхности туфа № 7, показывает, что она представлена натрий-кальциевой гидрокарбонатной водой (pH = 7.8) с содержаниями (мг/л) $\text{HCO}_3 = 1196$, $\text{Cl} = 453$, $\text{SO}_4 = 436$, $\text{Na} = 750$, $\text{Ca} = 110$ и $\text{K} = 50$. К сожалению, какие-либо данные по составу дождевых вод, выпадающих в районе Краатерного нагорья, отсутствуют. Ближайшей вулканической областью, для которой имеются данные о химическом составе и физических свойствах дождевой воды, является провинция Вирунга (с действующими вулканами Ньярагонго и Ньямлагира) в пределах западной ветви Восточно-Африканского рифта (Balagizi et al., 2017). Здесь дождевые воды характеризуются значительными вариациями в величине

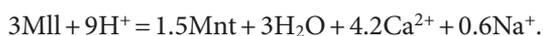
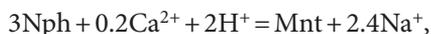
pH (от 3.1 до 7.6 в зависимости от близости к действующим вулканам) и относительно низкими содержаниями химических компонентов (например, $\text{HCO}_3 \leq 7.5$ мг/л).

Полученные данные по минеральному составу туфов (Zaitsev et al., 2019) послужили основой для термодинамического анализа наблюдаемых минеральных ассоциаций вторичных (монтмориллонит, кальцит и филлипсит) и основных первичных минералов туфов (мелилит, отвечающий по составу идеальному алюмоакерманиту, и нефелин). Все диаграммы построены для температуры 25°C и давления 1 бар. Термодинамические данные для мелилита заимствованы из работы Л.П. Огородовой с соавторами (Ogorodova et al., 2018), для филлипсита — из работы де ла Вилла (de la Villa et al., 2001), данные для монтмориллонита — из статьи Гайлхану с соавторами (Gailhanou et al., 2012). Формулы, используемые в основных расчетах, и обозначения минералов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Формулы минералов, используемые в термодинамических расчетах

Минерал	Обозначение	Формула
Нефелин	Nph	$\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$
Мелилит	Mll	$(\text{Ca}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{Al}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_7)$
Филлипсит	Php	$\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Монтмориллонит	Mnt	$(\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.1})\text{Al}_2(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Каолинит	Kao	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Кальцит	Cal	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$

Фазовая диаграмма в координатах $\lg a_{\text{Na}} - \text{pH}$ (рис. 6) показывает взаимоотношение основных породообразующих минералов туфов — нефелина и мелилита (алюмоакерманита) с вторичными минералами монтмориллонитом (присутствует в туфах Лаетоли) и каолинитом (установлен в составе туфов вулкана Садиман). Расчет проводился для состава минералов, близких, но не полностью идентичных таковым в изученных породах (табл. 1; Zaitsev et al., 2019). Для упрощения расчетов и исключения участия в реакции дополнительных фаз формула монтмориллонита для этой диаграммы принималась как $(\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_{0.2})\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Анализ диаграммы показывает, что нефелин и мелилит устойчивы при широких значениях активности натрия и величине pH; при этом поле стабильности мелилита располагается в области больших значений pH (более 10) и меньшей активности натрия (менее 10^{-7}) в сравнении с нефелином. При снижении активности натрия в минералообразующей среде, в слабощелочных, нейтральных и кислых условиях ($\text{pH} < 10$) оба породообразующих минерала замещаются монтмориллонитом:



На рис. 6 показана также реакция перехода нефелина в каолинит ($2\text{Nph} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Kao} + 2\text{Na}^+$), который может осуществляться только в области высоких значений активностей натрия (> -4.5) и щелочных условиях ($\text{pH} > 9.5$).

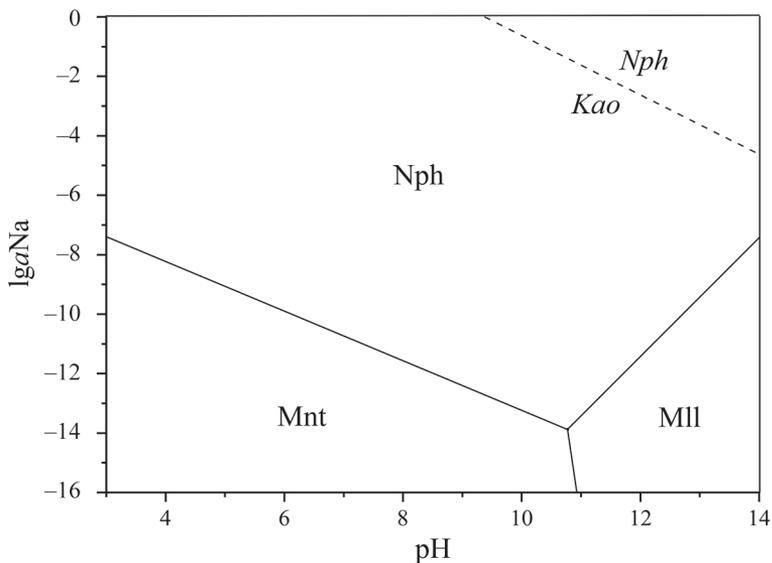
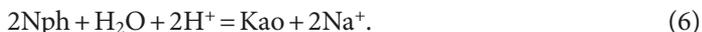
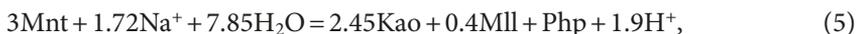
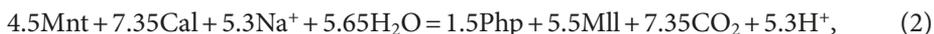


Рис. 6. Поля устойчивости первичных и вторичных минералов туфов Лаэтоли в координатах $lgaNa$ — pH при температуре $25^\circ C$

Процесс смены минеральных ассоциаций наглядно демонстрирует диаграмма в координатах lga_{H_2O} — lga_{CO_2} (рис. 7). Диаграмма рассчитана для активности натрия, равного 10^{-2} . Ниже приведены рассчитанные реакции (и их номера на рис. 7) для этой диаграммы:



Анализ диаграммы (рис. 7) показывает, что поля устойчивости двух первичных минералов туфов, нефелина и мелилита, пересекаются при относительно невысоких значениях фугитивностей воды и углекислоты. При этом устойчивость нефелина контролируется реакцией его замещения каолинитом (реакция 6), зависящей только от фугитивности воды ($lga_{H_2O} = -8.7$). Проведенные расчеты для $lga_{Na} = -5$ показывают, что при понижении значений активности натрия в среде минералообразования эта реакция смещается в область более низких значений фугитивности воды. Поле стабильности мелилита находится в области низких значений фугитивности углекислоты (ниже $lga_{H_2O} = -10$) и контролируется реакциями его распада на кальцит и нефелин (реакция 1) и кальцит и каолинит (реакция 3). При более низких значениях активности натрия в поле устойчивости мелилит расширяется в сторону больших значений фугитивности углекислоты.

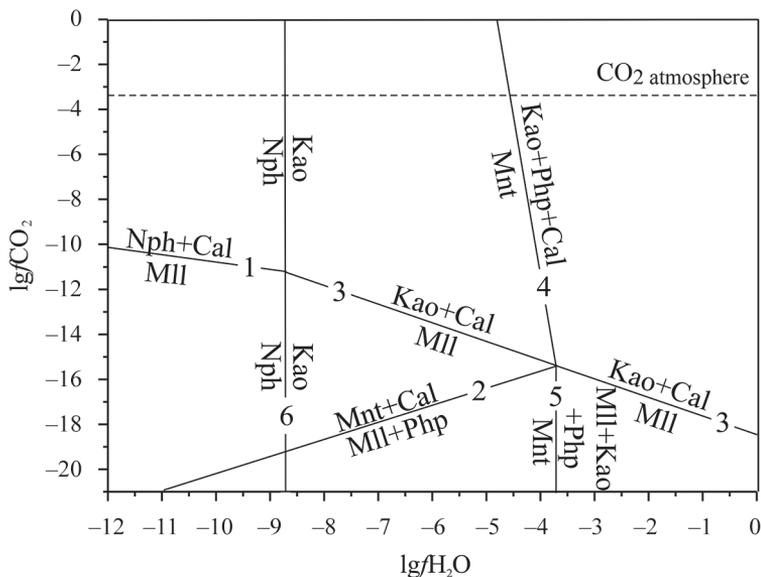


Рис. 7. Стабильность минеральных ассоциаций туфов Лаетоли в системе Na-Ca-Al-Si-C-O-H в координатах $\lg f_{\text{CO}_2}$ — $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре 25 °С, давлении 1 бар, $\text{pH} = 7$ и $\lg a_{\text{Na}} = -2$

Вторичные минералы туфов, которые представлены монтмориллонитом или каолинитом, устойчивы в широком диапазоне значений воды и углекислоты. Так, каолинит устойчив при значениях фугитивности воды выше $10^{-8.8}$. Устойчивость монтмориллонита контролируется реакциями его распада на мелилит, каолинит и филлипсит при очень низких значениях фугитивности углекислоты и на каолинит, филлипсит и кальцит при $\lg f_{\text{CO}_2} > 10^{-15}$.

Можно предположить, что отсутствие монтмориллонита в присутствии кальцита в составе измененных нефелинитовых туфов Садимана, для которых характерно присутствие каолинита, связано с более высокими значениями $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ в процессе замещения первичных минералов. Высокие значения фугитивности воды могут быть связаны с большим количеством сезонных осадков в районе вулкана Садиман, абсолютная высота которого составляет 2400–2900 м, по сравнению с областью Лаетоли, где абсолютная высота варьирует от 1750 до 1850 м. Подобное различие в количестве сезонных осадков установлено, например, для вулканической провинции Вирунга в восточной Африке (Balagizi et al., 2017).

Анализ диаграмм устойчивости минеральных ассоциаций вторичных минералов туфов Лаетоли в координатах $\lg a_{\text{HCO}_3^-}$ — pH (рис. 8) показывает, что возможны два варианта замещения первичных минералов туфов, реализуемых при разных значениях pH среды минералообразования. Реакции (и их номера на рис. 8), использованные в этой диаграмме, приведены ниже:



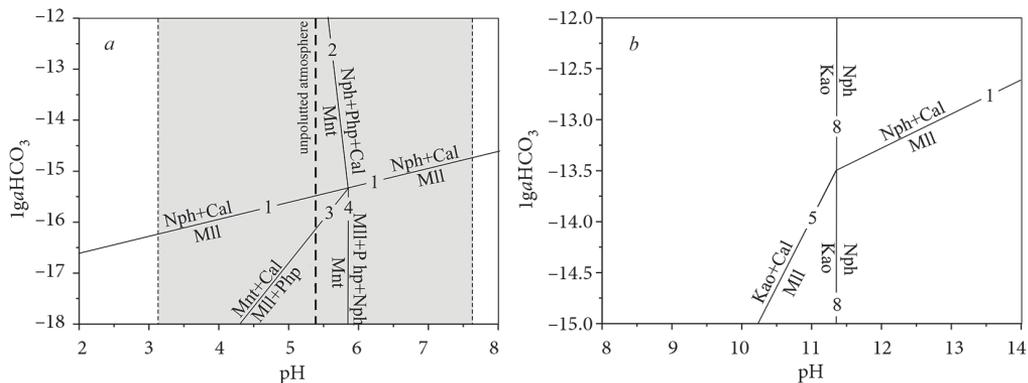


Рис. 8. Стабильность минеральных ассоциаций первичных и вторичных минералов туфов Лаетоли в системе Na-Ca-Al-Si-C-O-H в координатах $\lg f\text{CO}_2$ — pH при температуре 25 °С, давлении 1 бар, $\lg a\text{Na} = -2$ и $\lg a\text{H}_2\text{O} = 0$ в диапазонах pH от (a) 2 до 8 и (b) от 8 до 14, серое поле (a) — значения pH дождевой воды в области вулканической провинции Вирунга (Balagizi et al., 2017), штриховая линия — величина pH дождевой воды из незагрязненной атмосферы (Langmuir, 1997)



Так, при воздействии на туфы кислых и нейтральных растворов, отвечающих pH-вариациям дождевой воды (рис. 8, a), первичные минералы туфов мелилит и нефелин устойчивы в ассоциации со вторичными минералами, филлипситом и кальцитом, при $\text{pH} < 6$, при низких значениях активности HCO_3^- (менее 10^{-15} для $\text{pH} = 7$) мелилит ассоциирует с монтмориллонитом, филлипситом и кальцитом, при более высоких значениях устойчивы нефелин, монтмориллонит и кальцит. Замещение первичных минералов туфов нефелина и мелилита вторичными минералами монтмориллонитом, филлипситом и кальцитом свидетельствует о постепенном понижении кислотности среды, что может быть связано с взаимодействием туфов с дождевыми осадками. В области высоких значений pH, то есть в щелочных условиях среды (рис. 8, b), нефелин замещается непосредственно каолинитом ($\text{pH} = 11.3$), а мелилит распадается на каолинит и кальцит. Монтмориллонит в данных условиях неустойчив.

Анализ приведенных диаграмм позволяет предположить, что процесс замещения туфов Лаетоли и Садимана, которые по набору первичных минералов подобны друг другу, за исключением мелилита, проходил в разных pH-условиях среды минералообразования. Ассоциация вторичных минералов — монтмориллонита, филлипсита и кальцита, — наблюдаемая нами в туфах Лаетоли, формировалась в нейтральных и кислых условиях. Туфы Садимана, для которых характерно развитие каолинита и отсутствие монтмориллонита, преобразовывались в гораздо более щелочных условиях.

5. Заключение

Маркирующие туфы в области Лаетоли, изначально представленные пепловыми отложениями мелилит-нефелинитового состава, в настоящее время содержат значимые количества вторичных минералов монтмориллонита, кальцита и фил-

липсита. Эти минералы, с одной стороны, образовывались при замещении первичных минералов пеплов (мелилита, нефелина, реже — клинопироксена), а также вулканического стекла; с другой стороны, они слагают цементирующую массу туфов. Мы полагаем, что основными причинами образования вторичных минералов является взаимодействие пеплов/туфов с атмосферой (источник CO₂) и метеорными водами (источник H₂O и растворенной углекислоты).

Устойчивость нефелина и мелилита, основных первичных минералов туфов, определяется величиной pH, фугитивностью воды и углекислоты, а также значением активности натрия. Расчеты показывают, что мелилит является более устойчивым минералом при изменении параметров среды, чем нефелин. Замещение нефелина каолинитом может происходить при относительно невысоких значениях фугитивности воды ($10^{-8.8}$ для активности натрия 10^{-2}) в среде минералообразования. Наличие монтмориллонита (в мелилит-нефелинитовых туфах Лаетоли) или каолинита (в нефелинитовых туфах Садимана) определяется прежде всего значениями фугитивности H₂O. Процесс преобразования туфов Лаетоли происходил при значениях pH менее 7, а изменение туфов, связанных с вулканом Садиман, происходило в щелочных условиях (pH > 10).

Благодарности

Авторы благодарны Н. В. Сорохтиной и анонимному рецензенту за критическое обсуждение результатов данной работы.

Литература/References

- Balagizi, C. M., Kasereka, M. M., Cuoco, E. and Liotta, M. (2017). Rain-plume interactions at Nyiragongo and Nyamulagira volcanoes and associated rainwater hazards, East Africa. *Applied Geochemistry*, 81, 76–89.
- Barker, D. D. and Milliken, K. L. (2008). Cementation of the footprint tuff, Laetoli, Tanzania. *Canadian Mineralogist*, 46, 831–841.
- Dawson, J. B. (2008). *The Gregory Rift Valley and Neogene-Revent Volcanoes of Northern Tanzania*. Geological Society, London Geological Society Memoir No. 33.
- Deino, A. L. (2011). ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of Laetoli, Tanzania. In: T. Harrison, ed., *Paleontology and Geology of Laetoli: Human Evolution in Context. Volume 1: Geology, Geochronology, Paleoecology and Paleoenvironment*. Dordrecht: Springer, 77–97.
- Deino, A. L. (2012). ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of Bed I, Olduvai Gorge, Tanzania, and the chronology of early Pleistocene climate change. *Journal of Human Evolution*, 63, 251–273.
- Frank-Kamenetsky, V. A. (1975). *Instructions to the X-ray investigation of minerals*. Leningrad: Nedra Publ. (In Russian)
- Frank-Kamenetsky, V. A. (1983). *X-ray analysis of most important types of rock-forming minerals (layer and framework silicates)*. Leningrad: Nedra Publ. (In Russian)
- Gailhanou, H., Blanc P., Rogez, J., Mikaelian, G., Kawaji, H., Olives, J., Amouric, M., Denoyel, R., Bourrelly, S., Montouillout, V., Vieillard, P., Fialips, C. I., Michau, N. and Gaucher, E. C. (2012). Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 279–301.
- Getty Conservation Institute (2001). Laetoli Hominid Trackway, Site G: Condition Records, G1 and G2/3 Footprints. [online] Los Angeles: Getty Conservation Institute. Available at: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/laetoli_condition_records [Accessed Oct. 18, 2021].
- Getty Conservation Institute (2011). Report on the Partial Re-Excavation of the Laetoli Hominid Trackway, Site G. [online] Los Angeles: Getty Conservation Institute. Available at: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/laetoli_re-excavation [Accessed Oct. 18, 2021].

- Harrison, T., ed. (2011). *Paleontology and Geology of Laetoli: Human Evolution in Context. Vol. 1: Geology, Geochronology, Paleoecology and Paleoenvironment*. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer.
- Hay, R. L. (1976). *Geology of the Olduvai Gorge*. Berkeley: University of California Press.
- Hay, R. L. (1978). Melilitite-carbonatite tuffs in the Laetoli beds of Tanzania. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 67, 357–367.
- Hay, R. L. (1987). Geology of the Laetoli area. In: M. D. Leakey, J. M. Harris, eds, *Laetoli, a Pliocene Site in Northern Tanzania*, Oxford: Clarendon Press, 23–47.
- Keller, J. and Zaitsev, A. N. (2012). Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: Composition of lavas from 1988 to 2007. *Lithos*, 148, 45–53.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Leakey, L. S. B. (1959). A new fossil skull from Olduvai. *Nature*, 184, 491–493.
- Leakey, M. D. and Hay, R. L. (1979). Pliocene footprints in the Laetoli beds at Laetoli, northern Tanzania. *Nature*, 278, 317–323.
- Leakey, L. S. B., Tobias, P. V. and Napier, J. R. (1964). A new species of the genus *Homo* from Olduvai Gorge. *Nature*, 202, 7–9.
- Mana, S., Furman, T., Carr, M. J., Mollel, G. F., Mortlock, R. A., Feigenson, M. D., Turrin, B. D. and Swisher III, C. C. (2012). Geochronology and geochemistry of the Essimigor volcano: melting of metasomatized lithospheric mantle beneath the North Tanzanian Divergence zone (East African Rift). *Lithos*, 155, 310–325.
- McHenry, L. J. (2011). Geochemistry and mineralogy of Laetoli area tuffs: lower Laetoli through Naibadad beds. In: T. Harrison, ed., *Paleontology and Geology of Laetoli: Human Evolution in Context Volume 1: Geology, Geochronology, Paleoecology and Paleoenvironment*. Dordrecht: Springer, 121–141.
- Mitchell, R. H. and Dawson, J. B. (2007). The 24th September 2007 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania: mineralogy of the ash and implications for formation of a new hybrid magma type. *Mineralogical Magazine*, 71, 483–492.
- Mollel, G. F. (2007). *Petrochemistry and Geochronology of Ngorongoro Volcanic Highland Complex (NVHC) and its Relationship to Laetoli and Olduvai Gorge, Tanzania*. PhD thesis, Rutgers University, USA.
- Mollel, G. F., Swisher III, C. C., Feigenson, M. D. and Carr, M. J. (2008). Geochemical evolution of Ngorongoro Caldera, Tanzania: implications for crust-magma interaction. *Earth and Planetary Science Letters*, 271, 337–347.
- Moore, D. N. and Reynold, R. C. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Musiba, C. M., Mabula, A., Selvaggio, M. and Magori, C. C. (2008). Pliocene animal trackways at Laetoli: research and conservation potential. *Ichnos*, 15, 166–178.
- Musiba, C. M., Mwambungu, M. M., Mwankunda, J., Zaitsev, A. N., Savchenok, A. I., Mabulla, A. Z., Magori, C. C., Bergstrom, K., Pelissero, A. and Assefa, S. (2020). Balancing research, education, conservation and sustainable use of the 3.6 million years old hominin footprint Site G and S at Laetoli in northern Tanzania. *American Journal of Physical Anthropology*, 171 (S69), 194.
- Ogorodova, L. P., Gritsenko, Yu. D., Vigasina, M. F., Bychkov, A. Y., Ksenofontov, D. A. and Melchakova, L. V. (2018). Thermodynamic properties of natural melilitite. *American Mineralogist*, 103, 1945–1952.
- de la Villa, R. V., Cuevas, J., Ramírez, S. and Leguey, S. (2001). Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *European Journal of Mineralogy*, 13, 653–644.
- Scoon, R. N. (2018). *Geology of National Parks of Central/Southern Kenya and Northern Tanzania*. Springer International Publishing AG.
- Su, D. F. and Harrison, T. (2015). The paleoecology of the upper Laetoli beds, Laetoli Tanzania: a review and synthesis. *Journal of African Earth Sciences*, 101, 405–419.
- Zaitsev, A. N., Wenzel, T., Spratt, J., Williams, T. C., Strekopytov, S., Sharygin, V. V., Petrov, S. V., Golovina, T. A., Zaitseva, E. O. and Markl, G. (2011). Was Sadiman volcano a source for the Laetoli footprint tuff? *Journal of Human Evolution*, 61, 121–124.
- Zaitsev, A. N., Marks, M. A. W., Wenzel, T., Spratt, J., Sharygin, V. V., Strekopytov, S. and Markl, G. (2012). Mineralogy, geochemistry and petrology of the phonolitic to nephelinitic Sadiman volcano, Crater Highlands, Tanzania. *Lithos*, 152, 66–83.

- Zaitsev, A. N., Spratt, J., Sharygin, V. V., Wenzel, T., Zaitseva, O. A. and Markl, G. (2015). Mineralogy of the Laetolil footprint tuff: a comparison with possible volcanic sources from the Crater Highlands and Gregory rift. *Journal of African Earth Sciences*, 111, 214–221.
- Zaitsev, A. N., McHenry, L., Savchenok, A. I., Strekopytov, S., Spratt, J., Humphreys-Williams, E., Sharygin, V. V., Bogomolov, E. S., Chakhmouradian, A. R., Zaitseva, O. A., Arzamastsev, A. A., Reguir, E. P., Leach, L., Leach, M. and Mwankunda, J. (2019). Stratigraphy, mineralogy and geochemistry of the Upper Laetolil tuffs including a new tuff 7 site with footprints of *Australopithecus afarensis*, Laetolil, Tanzania. *Journal of African Earth Sciences*, 158, 103561.
- Zaitsev, A. N., Vlasov, D. Y., Zelenskaya, M. S., Zaitseva, O. A., Pavlova, O. A., Chakhmouradian, A. R., Savchenok, A. I., Leach, L., Leach, M. and Mwankunda, J. (2020). Microbiology of the Laetolil Tuff 7 with 3.66 Ma *Australopithecus Afarensis* footprints, Ngorongoro Conservation Area, Tanzania. In: O. V. Frank-Kamenetskaya, D. Yu. Vlasov, E. G. Panova, S. N. Lessovaia, eds, *Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature, Lecture Notes in Earth System Sciences*. Springer Nature Switzerland AG, 669–692.
- Zaitsev, A. N., Arzamastsev, A. A., Marks, M. A. W., Braunger, S., Wenzel, T., Spratt, J., Salge, T. and Markl, G. (2021). Hybridisation of alkali basaltic magmas: a case study of the Ogot lavas from the Laetoli area, Crater Highlands (Tanzania). *Journal of Petrology*, 62 (8), egab035.

Статья поступила в редакцию 12 января 2021 г.
Статья рекомендована к печати 18 апреля 2022 г.

Контактная информация:

Перова Елена Николаевна — e.perova@spbu.ru
Зайцев Анатолий Николаевич — a.zaitsev@spbu.ru
Спратт Джон — j.spratt@nhm.ac.uk
Власенко Наталья Сергеевна — n.vlasenko@spbu.ru
Платонова Наталья Владимировна — natalia.platonova@spbu.ru
Бубнова Ольга Геннадьевна — olga.bubnova@spbu.ru

Thermodynamic analysis of primary and secondary mineral stability in melilite-nephelinite tuff with *Australopithecus Afarensis* footprints (Laetoli, Tanzania)*

E. N. Perova¹, A. N. Zaitsev^{1,2}, J. Spratt²,
N. S. Vlasenko¹, N. V. Platonova¹, O. G. Bubnova¹

¹ St Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

² Imaging and Analysis Centre, Department of Earth Sciences, The Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW 7 5BD, UK

For citation: Perova, E. N., Zaitsev, A. N., Spratt, J., Vlasenko, N. S., Platonova, N. V., Bubnova, O. G. (2022). Thermodynamic analysis of primary and secondary mineral stability in melilite-nephelinite tuff with *Australopithecus Afarensis* footprints (Laetoli, Tanzania). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 67 (2), 227–242. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.202> (In Russian)

The Laetoli area in northern Tanzania is an important palaeo-anthropological site, where the oldest footprints of *Australopithecus afarensis* reside. Aeolian tuffs are the major rock type

* This study was supported by the Ngorongoro Conservation Area Authorities (Tanzania), Russian Foundation for Basic Research (grant 18-05-00835) and The Natural History Museum (London). Scientific research was performed at the Centers for X-ray Diffraction Methods and Geomodel of the Research Park of St Petersburg State University.

at Laetoli and they are divided into Lower and Upper Laetolil Beds that were deposited at an interval of 4.36 and 3.63 million years. The Upper Laetolil Beds contain eight layers of air-fall tuffs known as marker tuffs. The *Australopithecus afarensis* footprints are observed on the surface of the white tuff, which is a part of the Upper Laetolil marker tuff 7, also known as the “Footprint Tuff.” The interpolated age of the marker tuff 7 is 3.66 million years. Two mineral assemblages are distinguished in the Upper Laetolil marker tuffs. The first assemblage consists of primary tuff minerals and includes clinopyroxene (diopside, augite, aegirine-augite), nepheline, melilite (åkermanite and alumoåkermanite), garnet (andradite and schorlomite), magnetite, and others. The second mineral assemblage consists of secondary minerals, montmorillonite, calcite, and phillipsite. They were formed during replacement of the primary minerals, volcanic glass, and ash cementation. Thermodynamic calculations show that the major primary tuff minerals (melilite and nepheline) are stable at variable sodium activity and pH values. Replacement of melilite and nepheline by montmorillonite is caused by a decrease of sodium activity in slightly alkaline, neutral and acidic conditions ($\text{pH} < 10$). Montmorillonite is not present in the altered nephelinitic tuff of the Sadiman volcano (which is considered as a source of the Laetolil Beds) where kaolinite is the major secondary mineral. This is explained by the difference in H_2O fugacity with higher $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ values in Sadiman and lower values in Laetoli. Relationships between primary and secondary tuffs minerals on the $\lg a_{\text{HCO}_3}$ vs pH plot suggest mineral transformation within the Laetolil Beds in slightly acid and neutral conditions ($\text{pH} = 5\text{--}7$) compared with more alkaline conditions at Sadiman ($\text{pH} > 10$).

Keywords: melilite, nepheline, montmorillonite, calcite, tuff, Laetoli, Tanzania.

Received: January 12, 2021

Accepted: April 18, 2022

Contact information:

Elena N. Perova — e.perova@spbu.ru

Anatoly N. Zaitsev — a.zaitsev@spbu.ru

John Spratt — j.spratt@nhm.ac.uk

Nataliya S. Vlasenko — n.vlasenko@spbu.ru

Nataliya V. Platonova — natalia.platonova@spbu.ru

Olga G. Bubnova — olga.bubnova@spbu.ru