

ISSN 2686-7397

Том 513, Номер 2

Декабрь 2023



ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 513, номер 2, 2023

ГЕОЛОГИЯ

Забайкальская параметрическая скважина: первые данные

о глубинном строении Борщовочного комплекса метаморфического ядра

О. В. Петров, С. Н. Кашубин, Д. П. Гладкочуб, Т. В. Донская, А. Ф. Морозов,

И. В. Кудрявцев, Е. Д. Мильштейн, В. И. Горбачев, В. В. Наркисова

165

СТРАТИГРАФИЯ

Первые палеонтологические свидетельства присутствия вордских двустворчатых моллюсков в средней перми Омолонского массива (Северо-Восток России)

А. С. Бяков

174

ГЕОХИМИЯ

Редкоземельный потенциал крупнейших месторождений Восточной Фенноскандии

Л. Н. Козарко

178

Первые данные о содержании ртути и формах ее нахождения в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы

К. И. Аксентов, М. В. Иванов, Е. И. Ярошук, А. Н. Чаркин, В. В. Саттарова,

А. В. Алаторцев, Д. В. Ким, Н. В. Зарубина, А. В. Старцев

183

ПЕТРОЛОГИЯ

Базальты подводной горы на восточном фланге трансформного разлома Чарли Гиббс (Северная Атлантика): петрохимические и изотопные свидетельства образования в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта под влиянием микроплюма

С. Г. Сколотнев, А. А. Пейве, С. А. Докашенко, В. Н. Добролюбов, О. И. Окина, Б. В. Ермолаев

189

Формирование трахитов некка вулкана Ван-Тянь Чанбайшаньского ареала

(Северо-Восточный Китай) как результат дифференциации толеитовой базальтовой магмы

О. А. Андреева, И. А. Андреева, А. И. Усольцева, В. В. Ярмолюк,

Е. В. Ковальчук, А. А. Аверин, J.-Q. Ji, X. Zhou

196

МИНЕРАЛОГИЯ

Признаки плавления минералов в рудах Светлинского золоторудного месторождения, Южный Урал, Россия

О. В. Викентьева, Н. С. Бортников

206

Новое семейство политипных соединений Pd_8T_3 ($T = As, Sb$)

О. В. Каримова, А. А. Межуева, Н. Н. Еремин

212

ВУЛКАНОЛОГИЯ

Новые находки грязевого вулканизма у северо-западного побережья оз. Байкал по данным подводной видеосъемки

О. В. Лунина, К. М. Кучер, Т. В. Наумова, Т. Я. Ситникова

218

ГЕОДИНАМИКА

Геодинамические режимы в Лаптевоморском регионе согласно новейшим сейсмологическим данным

А. А. Крылов, Л. И. Лобковский, С. А. Ковачев, Б. В. Баранов, Д. Д. Рукавишникова,

Н. В. Цуканов, К. А. Дозорова, И. П. Семилетов

224

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Первая находка представителя тоар-раннеаленских белемнитов

в кимберлитах трубки Обнаженная (северо-восток Сибирской платформы)

О. С. Дзюба, В. С. Гриненко, М. Г. Ощепкова, Б. Н. Шурыгин

231

ГЕОФИЗИКА

Первые результаты комплексного датирования и оценка скорости роста спелеотема пещеры Воронцовская (Краснодарский край)

Д. А. Гаврюшкин, Ф. Е. Максимов, А. М. Пасенко, Р. В. Веселовский 237

ОКЕАНОЛОГИЯ

Определение областей формирования волн “предвестников” тайфунов, проходящих над Восточно-Китайским и Японским морями

Г. И. Долгих, С. С. Будрин, В. А. Швец, С. В. Яковенко 245

Природная среда Норвежского моря в голоцене по данным анализа ископаемых микроводорослей

Т. С. Ключиткина, Е. А. Новичкова, А. Г. Матуль, М. Д. Кравчишина 250

О возможности элементного анализа в задачах мониторинга морских акваторий с применением ультразвуковой искровой спектроскопии

А. В. Буланов, В. А. Крикун 256

Содержание и состав углеводов в воде и осадках прибрежных районов российского сектора Черного моря

И. А. Немировская, А. В. Храмцова, П. О. Завьялов, Б. В. Коновалов 263

Газогеохимические аномалии в осадках Татарского трога (Японское море)

Р. Б. Шакиров, А. В. Яцук, А. В. Сорочинская, К. И. Аксентов, Д. С. Максеев 271

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ

Радиоуглеродный возраст и стабильные изотопы кислорода в голоценовых повторно-жильных льдах на побережье Байдарацкой губы: реконструкция январской палеотемпературы

Ю. К. Васильчук, Н. А. Буданцева, И. В. Токарев, А. П. Гинзбург, А. К. Васильчук, Дж. Ю. Васильчук 278

ГЕОГРАФИЯ

Природа связей в формировании водоустойчивости почвенных агрегатов

Г. Н. Федотов, С. А. Шоба, Д. А. Ушкова, И. В. Горепекин, А. П. Шваров 284

Свидетельства культивирования риса в Приморье в средние века

Н. Г. Разжигаева, Л. А. Ганзей, Т. А. Гребенникова, С. Д. Прокопец, О. Л. Морева, Д. М. Поперечный 289

ГЕОЭКОЛОГИЯ

Прогноз состояния природных сред в зоне воздействия медно-никелевого комбината на основе технологии сбалансированной идентификации

А. В. Соколов, Н. А. Гашкина, Т. И. Моисеенко 299

Оценка содержания мышьяка и ртути в агроэкосистемах Центрально-Черноземного района России

С. В. Лукин 308

Фталаты в донных отложениях озер восточного побережья оз. Байкал

Е. П. Никитина, В. В. Тараскин, О. Д. Будаева, В. Г. Ширеторова, Ц. Ж. Базаржапов, С. В. Базарсадуева, Е. Ц. Пинтаева, Л. Д. Раднаева, А. К. Тулохонов 315

CONTENTS

Vol. 513, no. 2, 2023

GEOLOGY

The Zabaikalian Parametric Borehole: A First Evidence about Deep Structure of the Borshchovochny Metamorphic Core Complex

O. V. Petrov, S. N. Kashubin, D. P. Gladkochub, T. V. Donskaya, A. F. Morozov, I. V. Kudryavtsev, E. D. Milshtein, V. I. Gorbachev, and V. V. Narkisova

165

STRATIGRAPHY

The First Paleontological Evidence of the Presence Wordian Bivalves in the Middle Permian of the Omolon Massif (Northeast Russia)

A. S. Biakov

174

GEOCHEMISTRY

Resource Potential of Rare Earth Elements of Ore Minerals of Super-large Deposits of Eastern Fennoscandia

L. N. Kogarko

178

The First Data of the Content Of Mercury and Its Forms Finding in the Ferromanganese and Ferrous Formations of the Chaun Bay

K. I. Aksentov, M. V. Ivanov, E. I. Yaroshuk, A. N. Charkin, V. V. Sattarova, D. V. Kim, N. V. Zarubina, and A. V. Startsev

183

PETROLOGY

New Data on the Composition of Basalts From Seamount near the Eastern Flank of the Charlie Gibbs Fz (North Atlantic)

S. G. Skolotnev, A. A. Peyve, S. A. Dokashenko, V. N. Dobrolyubov, O. I. Okina, and B. V. Ermolaev

189

Formation of Trachytes from Wangtian'e Volcanic Neck of the Changbaishan Area (Northeast China) as a Result of Tholeiitic Magma Crystal Fractionation

O. A. Andreeva, I. A. Andreeva, A. I. Usoltseva, V. V. Yarmolyuk, E. V. Kovalchuk, A. A. Averin, J.-Q. Ji, and X. Zhou

196

MINERALOGY

Evidences of Mineral Melting in the Ores of the Svetlinsk Gold Deposit, South Urals, Russia

O. V. Vikent'eva and N.S. Bortnikov

206

The New Politypes Structures Pd_8T_3 ($T = \text{As, Sb}$)

O. V. Karimova, A. A. Mezhuzeva, and N. N. Eremin

212

VOLCANOLOGY

New Findings of Mud Volcanism in Northwest Coast of Lake Baikal Based on Underwater Video Recording

O. V. Lunina, K. M. Kucher, T. V. Naumova, and T. Ya. Sitnikova

218

GEODYNAMICS

Geodynamic Regimes in the Laptev Sea Region According to the Latest Seismological Data

A. A. Krylov, L. I. Lobkovsky, S. A. Kovachev, B. V. Baranov, D. D. Rukavishnikova, N. V. Tsukanov, K. A. Dozorova, and I. P. Semiletov

224

PALEONTOLOGY

The First Record of a Representative of the Toarcian-Early Aalenian Belemnites in Kimberlites of the Obnazhennaya Pipe (Northeastern Siberian Platform)

O. S. Dzyuba, V. S. Grinenko, M. G. Oshchepkova, and B. N. Shurygin

231

GEOPHYSICS

First Results of Complex Dating and Growth Rate Estimation of Speleothem from Vorontsovskaya Cave (Krasnodar Region, Russia)

D. A. Gavriyshkin, F. E. Maksimov, A. M. Pasenko, and R. V. Veselovskiy 237

OCEANOLOGY

Determination of “forerunner”-Waves Formation Zones For Typhoons Passing over the East China and Japan Seas

G. I. Dolgikh, S. S. Budrin, V. A. Shvets, and S. V. Yakovenko 245

Norwegian Sea Holocene Environments Based on the Fossil Microalgae Assemblages

T. S. Klyuvitkina, E. A. Novichkova, A. G. Matul, and M. D. Kravchishina 250

On The Possibility of Elemental Analysis in the Tasks of Monitoring Marine Areas Using Ultrasonic Spark Spectroscopy

A. V. Bulanov and V. A. Krikun 256

Content and Composition of Hydrocarbons in Water and Sediments in Coastal Regions of the Russian Sector of the Black Sea

I. A. Nemirovskaya, A. V. Khramtsova, P. O. Zavialov, and B. V. Kononov 263

Gas Geochemical Anomalies in the Bottom Sediments of the Tatar Trough (Sea of Japan)

R. B. Shakirov, A. V. Yatsuk, A. V. Sorochinskaya, K. I. Aksentov, and D. S. Makseev 271

PALEOGEOGRAPHY

Radiocarbon Age and Stable Oxygen Isotopes in Holocene Ice Wedges on the Coast of the Baydarata Bay: Reconstruction of the January Paleotemperature

Yu. K. Vasil'chuk, N. A. Budantseva, I. V. Tokarev, A. P. Ginzburg, A. C. Vasil'chuk, and J. Yu. Vasil'chuk 278

GEOGRAPHY

The Nature of Bonds in the Formation of Water Stability of Soil Aggregates

G. N. Fedotov, S. A. Shoba, D. A. Ushkova, I. V. Gorepekin, and A. P. Shvarov 284

Evidence of Rice Cultivation in the Primorye in Middle Age

N. G. Razjigaeva, L. A. Ganzey, T. A. Grebennikova, S. D. Prokopets, O. L. Moreva, and D. M. Poperechny 289

GEOECOLOGY

Prediction of Environment State Impact in Area of a Copper-Nickel Plant on the Basis of Balanced Identification Technology

A. V. Sokolov, N. A. Gashkina, and T. I. Moiseenko 299

Monitoring of Arsenic and Mercury Content in Agroecosystems of the Central Chernozemic Region of Russia

S. V. Lukin 308

Phthalates in Sediments of Baikal Region Lakes

E. P. Nikitina, V. V. Taraskin, O. D. Budaeva, V. G. Shiretorova, Ts. Zh. Bazarzhapov, S. V. Bazarsadueva, E. Ts. Pintaeva, L. D. Radnaeva, and A. K. Tulokhonov 315

ГЕОЛОГИЯ

УДК 550.853:551.242.31

ЗАБАЙКАЛЬСКАЯ ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ СКВАЖИНА: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О ГЛУБИННОМ СТРОЕНИИ БОРЩОВОЧНОГО КОМПЛЕКСА МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ЯДРА

© 2023 г. Член-корреспондент РАН О. В. Петров¹, С. Н. Кашубин¹,
член-корреспондент РАН Д. П. Гладкочуб², Т. В. Донская², А. Ф. Морозов³, И. В. Кудрявцев^{1,*},
Е. Д. Мильштейн¹, В. И. Горбачев⁴, В. В. Наркисова⁵

Поступило 19.06.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Забайкальская параметрическая скважина на опорном геолого-геофизическом профиле в Центрально-Азиатском складчатом поясе, к югу от Монголо-Охотской шовной зоны, вскрыла структуру Борщовочного комплекса метаморфического ядра. В разрезе скважины глубиной 2600 м комплексом геофизических, геологических и лабораторно-аналитических исследований выявлено три основных структурных элемента комплексов метаморфических ядер: верхняя пластина, зона срыва (детachment) и нижняя пластина. Верхняя пластина (складчатый комплекс) представлена серпентинитовым меланжем, который отделен от нижележащих пород нижней пластины зоной хлоритовых брекчий (зоной срыва). Нижняя пластина (кристаллический комплекс) включает в себя породы гранит-кристаллосланцевого и гранит-плагинейсового подкомплексов. Гранит-кристаллосланцевый подкомплекс сложен кристаллическими сланцами основного и среднего состава с амфиболитами и кварцитами, в разрезе широко распространены биотитовые граниты, формирующие по-слойные жилы, имеющие признаки синкинематических образований. Возраст биотитовых гранитов, по предварительной оценке, составляет около 130 млн лет. В кристаллосланцах отмечается развитие милонитов, переслаивающихся с жилами биотитовых гранитов. В соответствии с данными геофизических исследований в стволе скважины и петрофизической характеристикой вскрытых пород, зона милонитов является источником серии наклонных отражателей на сейсмическом разрезе МОВ-ОГТ, которые прослеживаются до глубины не менее 10 км. Гранит-плагинейсовый подкомплекс представлен плагинейсами, лейкогранитами и гнейсовидными гранитами. В Забайкальской параметрической скважине получен детальный разрез комплекса метаморфического ядра, полностью охарактеризованный каменным материалом, который должен рассматриваться как опорный для изучения строения этих структур. Исследование этого разреза позволит в дальнейшем ответить на многие вопросы о формировании и эволюции Центрально-Азиатского складчатого пояса.

Ключевые слова: параметрическая скважина, комплекс метаморфического ядра, Восточное Забайкалье, Центрально-Азиатский складчатый пояс

DOI: 10.31857/S2686739723601321, **EDN:** SESXTM

ВВЕДЕНИЕ

Забайкальская параметрическая скважина (ЗПС) была заложена на профиле 1-СБ-Восточ-

ный, входящем в Государственную сеть опорных геолого-геофизических профилей, параметрических и сверхглубоких скважин. Профиль пересекает складчатое обрамление Сибирской платформы в пределах Керулено-Аргунского террейна Амурского супертеррейна (по [5]) Центрально-Азиатского складчатого пояса, к югу от Монголо-Охотской шовной зоны (рис. 1).

Перед скважиной ставилась задача установить геологическую природу купольной структуры, фиксируемой на геофизических разрезах по опорному профилю, и получить параметрическую информацию о разрезе на основе изучения отобранного керна и результатов геолого-геофизических исследований скважины с целью дальнейшего построения глубинной геолого-геофи-

¹Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

²Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

³Федеральное агентство по недропользованию, Москва, Россия

⁴Российский федеральный геологический фонд, Ярославская обл., д. Кузнечиха, Россия

⁵АО НПЦ Недра, Ярославль, Россия

*E-mail: ivan_kudryavtsev@vsegei.ru

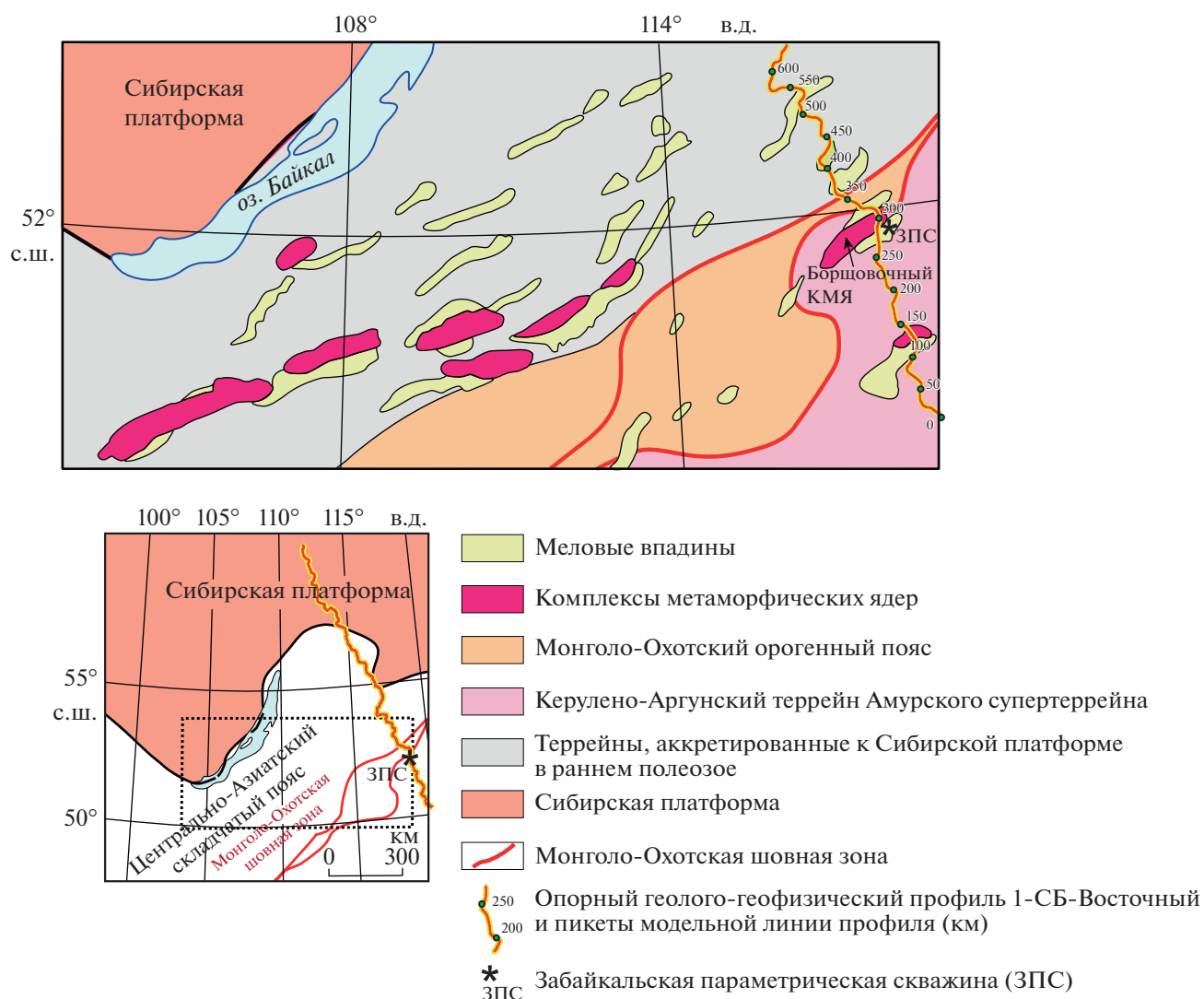


Рис. 1. Схема расположения комплексов метаморфических ядер Забайкалья по [4, 8]. Основные тектонические структуры региона по [5].

зической модели вдоль профиля. В сечении профиля ширина купольной структуры составляет примерно 100 км, основание ее находится на глубине около 15 км. Скважина заложена в месте максимального приближения кровли купола к дневной поверхности по данным МОВ-ОГТ (рис. 2).

На государственных геологических картах ЗПС расположена в юго-восточном обрамлении выходящего на поверхность Боршовочного гранитоидного вала, сложенного раннепротерозойским (?) Урульгинским метаморфическим комплексом, насыщенным средне-позднеюрскими гранитоидами [2].

Урульгинский метаморфический комплекс занимает обширные территории в данном районе и рассматривается на геологических картах как кристаллическое основание складчатого пояса. Однако за последние десятилетия представления

о глубинном строении складчатых поясов претерпели существенные изменения, значительную роль в которых сыграло изучение в 1970-х годах в американских Кордильерах anomalно деформированных метаморфических пород, получивших название комплекс метаморфического ядра [7].

В строении комплексов метаморфических ядер (КМЯ) выделяются три элемента: верхняя пластина или покров слабо метаморфизованных пород, пологая зона глубинного срыва (детachment) и нижняя пластина, сложенная метаморфическими и магматическими породами, в кровле которой фиксируется зона милонитов. Зона милонитов формирует антиформу и характеризуется пологим падением структурных элементов, четко выраженной минеральной линейностью, отличающейся постоянством направления в пределах каждого или даже серии сближенных в про-

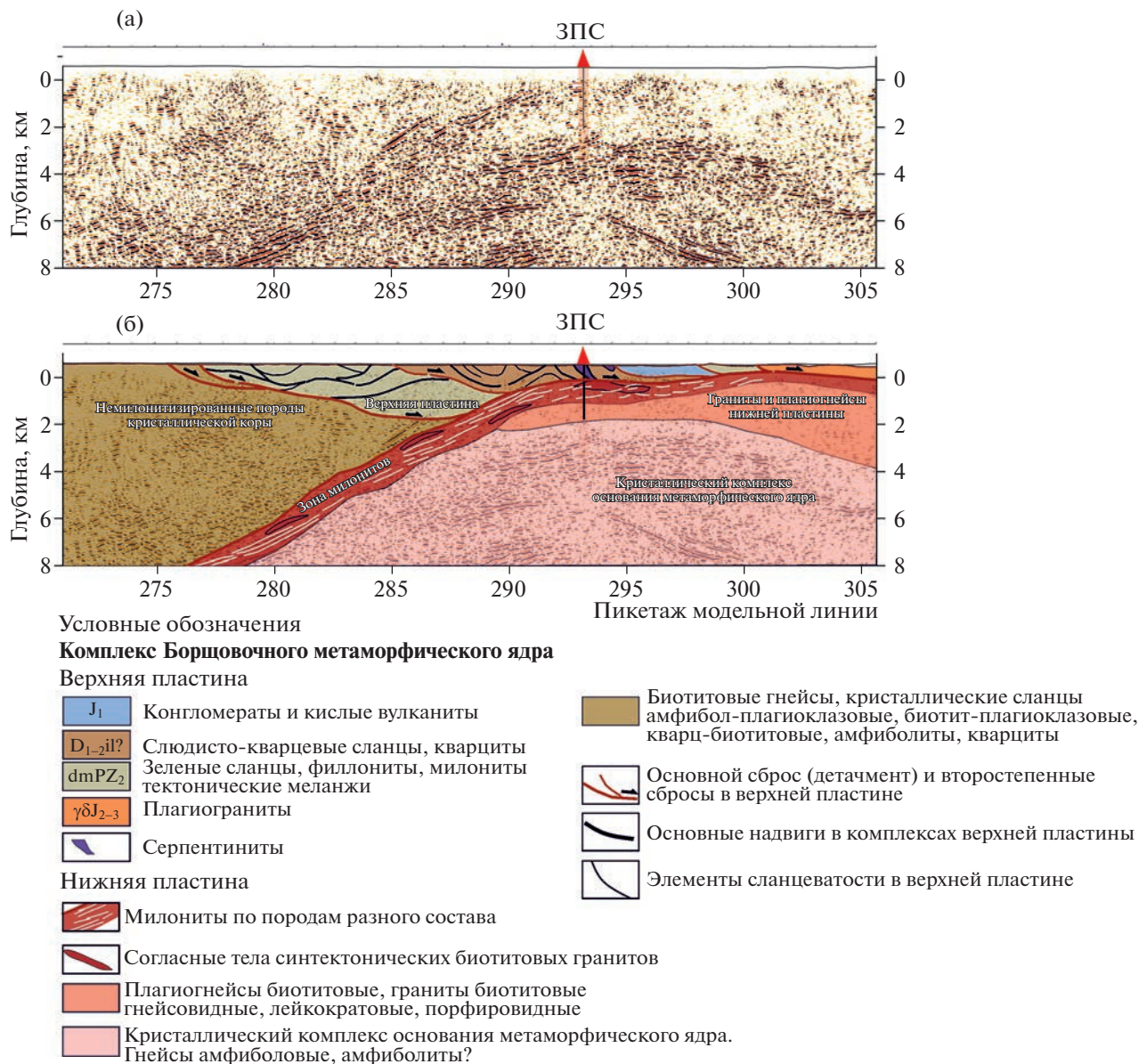


Рис. 2. Геофизические разрезы по опорному геолого-геофизическому профилю 1-СБ Восточный и их геологическая интерпретация: (а) фрагмент глубинного сейсмического разреза МОВ-ОГТ (мощность земной коры — 40 км, на разрезе нанесено положение Забайкальской параметрической скважины), (б) геологическая интерпретация геофизических разрезов.

странстве комплексов метаморфических ядер. В породных комплексах нижней пластины отмечаются пластичные деформации в *PT*-условиях преимущественно амфиболитовой фации, в то время как покров характеризуется преимущественно хрупкими деформациями, возраст которых синхронен пластичным деформациям и условиями метаморфизма не выше зеленосланцевой фации [4, 6].

Борщовочный гранитогнейсовый вал по современным представлениям рассматривается большинством исследователей [4, 6, 8] в качестве

комплекса метаморфического ядра. В настоящее время на территории Северной Монголии и Забайкалья выделена и изучена серия комплексов метаморфических ядер, прослеживающихся на расстоянии более 900 км (рис. 1). Установлено, что формирование комплексов метаморфических ядер Забайкалья имело место в раннем мелу [3, 4, 6, 8], одновременно с их образованием на обширных территориях Восточной Азии. Эти процессы отражали событие глобального внутриконтинентального растяжения в азиатском регионе [9, 10]. Формирование комплексов метаморфических

ядер Забайкалья и Северной Монголии происходило в режиме растяжения, обусловленного коллапсом позднемезозойского орогена, возникшего в результате коллизионных событий, связанных с закрытием Монголо-Охотского океана [4, 6, 8]. Забайкальская параметрическая скважина должна была вскрыть и изучить породы Керулено-Аргунского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса. Фактический разрез скважины позволил верифицировать наблюдавшуюся на глубинных разрезах структуру как комплекс метаморфического ядра. С учетом сплошного отбора керна, широкого комплекса геофизических исследований в стволе скважины (ГИС) и аналитических исследований каменного материала, параметрическое бурение на опорном профиле открыло уникальную возможность по изучению комплекса метаморфического ядра не в отдельных обнажениях, а в непрерывном опорном разрезе, включающем глубинные образования Центрально-Азиатского складчатого пояса.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Бурение скважины было начато в 2017 г. с проходки опережающего ствола (расстояние от опережающего до основного ствола около 60 м) с отбором керна на всем интервале бурения, который достиг глубины 1000 м в 2018 г. Строительство основного ствола Забайкальской скважины заняло период с 2018 по 2021 г., было временно приостановлено в 2019 г. на отметке 1289 м и после замены буровой установки роторного бурения на установку колонкового типа была достигнута проектная глубина 2600 м. В ходе поэтапного бурения основного ствола до глубины 2600 м роторная буровая установка, ориентированная, в первую очередь, на бурение с отбором керна в стволе большого диаметра (технология бурения на УВС), показала низкую эффективность, поэтому начиная с глубины 1289 м бурение осуществлялось установкой колонкового типа VD-8000 (технология бурения на ТПИ). Буровая установка VD-8000 (производитель “Atelier Val d’Or”), основанная на современных технологиях алмазного бурения с использованием верхнего привода и оснащенная тройным колонковым снарядом со съемным керноприемником, доказала высокую эффективность при проходке твердых кристаллических пород, предусмотренных проектным разрезом и подтвержденных результатами бурения. Буровые работы до глубины 1289 м выполнялись собственными силами АО НПЦ “Недра”, в интервале 1289–2600 м — подрядной организацией АО УГРК “Уранцветмет”. Альтитуда устья основного ствола скважины составила: 517.5 м, координаты: 52°05′04″ с.ш., 117°40′45″ в.д. Продолжение проходки основного ствола до глубины 4000 м в соответствии с Программой работ по региональ-

ному геологическому изучению недр и работ специального назначения до 2025 г. (Приказ Роснедра от 04.06.2021 г. № 237) не предполагается.

Геофизические исследования скважины в опережающем стволе и в основном стволе интервале глубин 0–1290 м выполнялись АО “Иркутскгеофизика” стандартной аппаратурой, применяемой в скважинах нефтегазовой отрасли. Полный комплекс ГИС включал регистрацию параметров ГК, НГК, СГК, ГК-П, кавернометрии-профилеметрии, запись электрических методов ГИС, КМВ и КМП, проведение акустического каротажа и инклинометрии, термометрию, а также акустический каротаж цемента обсадной колонны. В интервале глубин 1289–2600 м основного ствола комплекс ГИС выполнялся ООО “Везерфорд” с использованием современной аппаратуры серии Comrast, предназначенной для работы в скважинах малых диаметров. В программу лабораторно-аналитических работ входили детальные петрографические, геохимические, минералогические и изотопно-геохронологические исследования. Были выполнены петрофизические, газогеохимические и теплофизические исследования бурового раствора, отобранного в процессе бурения основного ствола.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В разрезе Забайкальской скважины до глубины 2600 м выделены две основных структуры под условными названиями складчатый комплекс и кристаллический комплекс (рис. 3). Складчатый комплекс представлен серпентинитами, серпентинизированными перидотитами, а также многочисленными катаклазитами и брекчиями по ним. Степень метаморфизма комплекса соответствует нижним ступеням зеленосланцевой фации. Под складчатым комплексом залегает кристаллический комплекс, сложный метаморфическими и магматическими породами, который разделяется на два подкомплекса — гранит-кристаллосланцевый и гранит-плагиогнейсовый. Минеральные ассоциации кристаллических сланцев и плагиогнейсов этого комплекса отвечают амфиболитовой фации метаморфизма.

СКЛАДЧАТЫЙ КОМПЛЕКС

Массив серпентинитов (0–788 м). Серпентиниты занимают в разрезе верхнюю часть до глубины 788 м (в основном стволе). По результатам детального описания керна, геофизических исследований в стволе скважины (ГИС) массив серпентинитов проинтерпретирован как набор блоков (пластин) относительно массивных серпентинитов, которые разделяются зонами, состоящими из тальк-хлоритовых сланцев. Получен-

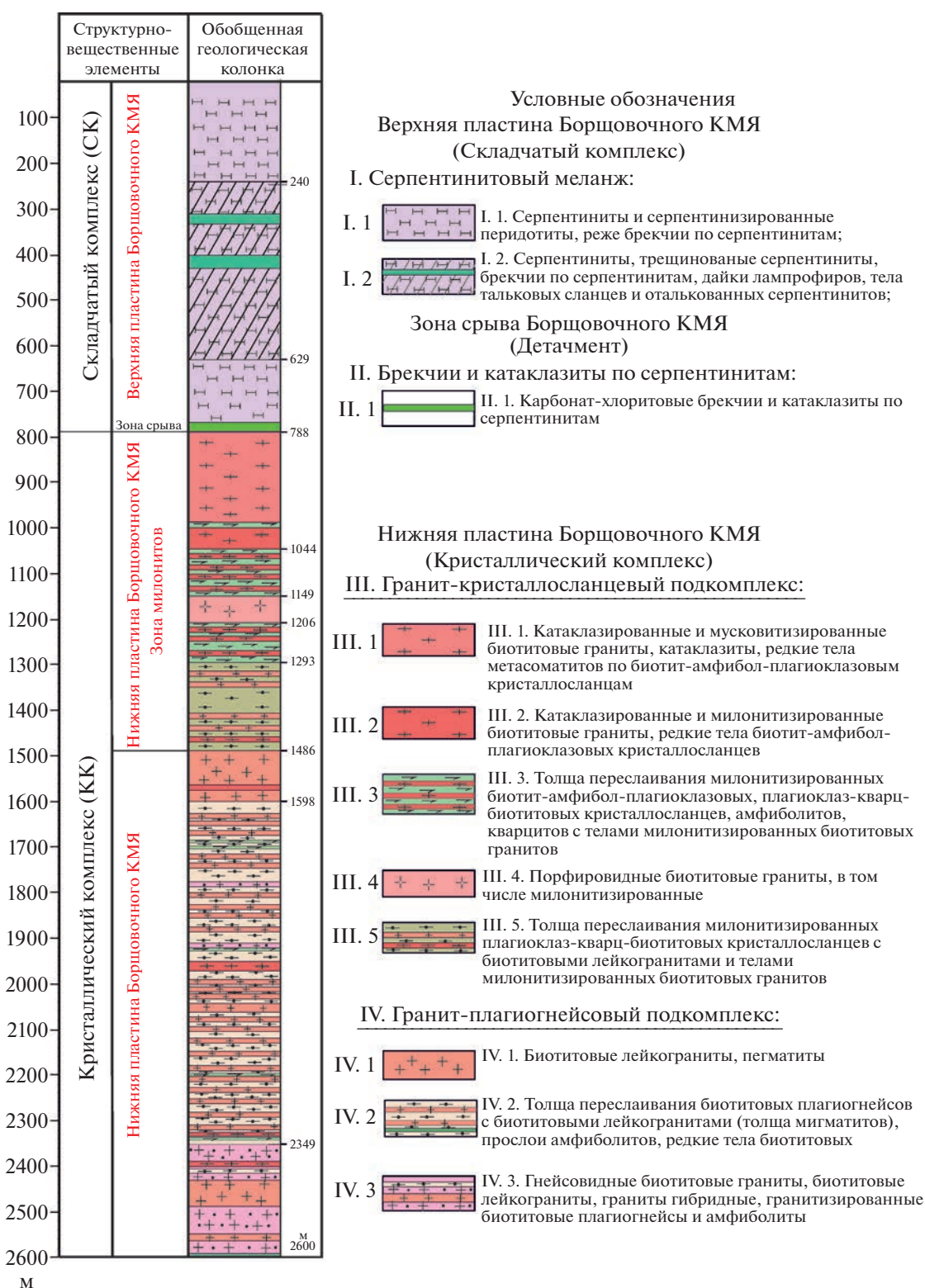


Рис. 3. Обобщенный разрез Забайкальской параметрической скважины.

ные данные позволяют сделать вывод, что массив серпентинитов представляет собой меланж, в котором блоки массивных пород погружены в пла-

стичный тальк-серпентинитовый матрикс. Такая особенность типична для строения серпентинитовых массивов в складчатых областях.

Большинство блоков (пластин) массивных серпентинитов (серпентинизированных перидотитов) мощностью от нескольких десятков до 70–100 м коррелируется между опережающим и основным стволами скважины. Границы блоков определяются по появлению в разрезе тальк-хлоритовых сланцев, которые уверенно прослеживаются в данных ГИС по резкому снижению плотности, скорости продольных волн и удельного электрического сопротивления разреза. Минеральная ассоциация массивных серпентинитов содержит магнетит, поэтому пластинам серпентинитов на каротажной кривой КМВ соответствуют интенсивные положительные аномалии. На участках оталькования и хлоритизации происходит обеднение магнием и переход железа из трехвалентной формы в двухвалентную, что обуславливает исчезновение магнетита [1]. В минеральных ассоциациях тальк-хлоритовых сланцев, характеризующихся существенной тектонической переработкой, преобладают сульфиды и практически полностью отсутствует магнетит, что приводит к повышению проводимости пород и снижению их магнитной восприимчивости.

В подошве серпентинитового массива залегает зона тальковых и тальк-хлоритовых сланцев, в нижней части которой расположен горизонт брекчий и катаклазитов по метасоматитам карбонат-хлоритового состава, контрастно отмечаемый по данным большинства методов комплекса ГИС как в опережающем, так и в основном стволе скважины.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Кровля кристаллического комплекса принята по верхней границе тела тектонизированных гранитов на глубине 788 м в основном стволе (в опережающем стволе на глубине 778 м). С позиции вещественного состава породы вскрытого разреза делятся на два подкомплекса. Верхняя часть – гранит-кристаллосланцевый подкомплекс, сложенный кристаллическими сланцами с амфиболитами и кварцитами, которые вмещают послойные жилы биотитовых гранитов. Нижняя часть – гранит-плагиогнейсовый подкомплекс, представленный плагиогнейсами, переслаивающимися с лейкократовыми биотитовыми гранитами, формирующими как многочисленные жилы и прожилки, так и более крупные тела. В основании гранит-плагиогнейсового подкомплекса залегают гнейсовидные биотитовые граниты, которые иногда перемежаются с лейкократовыми гранитами.

Гранит-кристаллосланцевый подкомплекс (788–1486 м). Вскрытый скважиной разрез гранит-кристаллосланцевого подкомплекса состоит из трех основных частей, которые существенно различаются по преобладающему типу пород в их составе. Верхняя часть представлена крупным телом

метасоматизированных и рассланцованных (преимущественно в кровельной части) биотитовых гранитов (интервал 788–1043 м). Аналогичные по составу граниты, но в виде маломощных жил насыщают толщу амфибол-плагиоклазовых, биотит-плагиоклазовых и кварц-биотитовых кристаллосланцев в средней части (интервал 1044–1284 м). В нижней части подкомплекса жилы биотитовых гранитов вместе с жилами биотитовых лейкогранитов формируют переслаивание с кварц-биотитовыми кристаллосланцами (интервал 1284–1486 м).

В толщах кристаллосланцев биотитовые граниты формируют пачки переслаивания, в которых происходит чередование жил милонитизированных биотитовых гранитов и кристаллосланцев, гранитные прослои в них имеют мощность от первых сантиметров до первых метров. С учетом контрастности физических свойств (плотности, магнитной восприимчивости, суммарной радиоактивности, содержания тория) гранитные жилы уверенно выделяются среди кристаллосланцев по данным ГИС. При этом значения плотности по результатам ГГК-П в пачках переслаивания гранитов и кристаллосланцев основного состава колеблются от 2.58 до 2.86 г/см³, они определяются как интервалы с исключительно высокой дисперсией плотности и скорости продольных волн. Именно эти фрагменты разреза характеризуются высоким коэффициентом отражения и ответственны за формирование горизонтов отражателей с переменным знаком фазы на сейсмическом разрезе МОВ-ОГТ, что подтверждается данными ВСП.

Изотопно-геохронологическое изучение биотитовых гранитов (локальное U–Pb-датирование по циркону методом SHRIMP) показало, что все проанализированные цирконы из данного типа гранитов дают конкордантные кластеры на одной и той же возрастной отметке около 130 млн лет (неопубликованные авторские данные).

Биотит-амфибол-плагиоклазовые и биотит-плагиоклазовые кристаллические сланцы составляют основную часть разреза гранит-кристаллосланцевого подкомплекса. По минеральному составу и содержанию кремнезема ($\text{SiO}_2 = 48\text{--}60$ мас. %) кристаллосланцы соответствуют габбро и габбродиоритам, амфиболиты ($\text{SiO}_2 = 44\text{--}52$ мас. %) – габбро. Второй по распространенности тип пород – плагиоклаз-кварц-биотитовые и кварц-биотитовые кристаллосланцы, иногда с амфиболом, часто с аксессуарным гранатом и кордиеритом. По содержанию кремнезема ($\text{SiO}_2 = 60\text{--}70$ мас. %) они отвечают породам среднего состава. В кварц-биотитовых кристаллосланцах встречаются прослои кварцитов, в том числе магнетитсодержащих. Минеральный и химический составы кварц-биотитовых кристаллосланцев среднего состава и

кварцитов позволяют рассматривать их как метаморфические породы с осадочным протолитом.

Гранит-плаггиогнейсовый подкомплекс (1486–2600 м). Разрез подкомплекса, вскрытый Забайкальской скважиной, состоит из двух основных частей. Верхняя часть представлена переслаиванием биотитовых плаггиогнейсов и лейкократовых биотитовых гранитов (1486–2349 м). На отдельных участках биотитовые граниты формируют крупные тела в разрезе, а плаггиогнейсы остаются лишь в виде маломощных включений. Нижняя часть разреза сформирована телом гнейсовидных биотитовых гранитов, содержащих многочисленные фрагменты плаггиогнейсов, границы между породами нечеткие, наблюдаются постепенные переходы гнейсов в граниты. В гранит-плаггиогнейсовой толще преобладают белые биотитовые лейкограниты, в то время как в перекрывающем их гранит-кристаллосланцевом подкомплексе наблюдается преобладание серых биотитовых гранитов. Частым акцессорным минералом в лейкогранитах является светло-розовый гранат, который встречается в единичных идиоморфных зернах размером до 1–2 мм. В плаггиогнейсах отмечаются прожилки и линзы лейкогранитов мощностью от первых мм до первых см с волнистыми краями, ориентированные по гнейсовидности, на некоторых участках они смяты в мелкие дисгармоничные складки. Встречаются прослои тонкополосчатых биотитовых амфиболитов мощностью от десятка см, местами образуя тонкое переслаивание с плаггиогнейсами. Редко отмечаются отдельные жилы биотитовых гранитов, аналогичные образованиям, встреченным выше по разрезу, граниты часто интенсивно милонитизированы. По минеральному составу и содержанию кремнезема ($\text{SiO}_2 = 62\text{--}72\%$) плаггиогнейсы соответствуют гранодиоритам. Их химический состав позволяет рассматривать их как метаморфические породы с магматическим протолитом.

Колебания значения плотности по результатам ГГК-П в толще переслаивания гранитов и плаггиогнейсов составляют от 2.56 до 2.70 г/см³, что существенно ниже, чем соответствующие пределы в кристаллосланцевом подкомплексе. Единичные тела амфиболитов отмечаются по аномалиям ГГК-П до 2.9–2.95 г/см³. Тело гнейсовидных гранитов (2349–2600 м) характеризуется неоднородным внутренним строением с участками развития лейкогранитов, многочисленными останцами плаггиогнейсов и постепенными переходами между гнейсами и гранитами, в которых сохраняется неясно-полосчатая текстура гнейсов. В средней части разреза гнейсовидных гранитов выделяется участок преобладания белых лейкократовых гранитов (2433–2493 м). Переход от гнейсовидных гранитов к лейкогранитам

постепенный, что отражается в плавном уменьшении плотности от 2.67 до 2.60 г/см³, фиксируемом в данных ГГК-П. Лейкограниты характеризуются исключительно низкой магнитной восприимчивостью, что отличает их от пород всех других типов, включая плаггиогнейсы и гнейсовидные граниты.

Изотопно-геохронологическое изучение плаггиогнейсов, лейкократовых и гнейсовидных биотитовых гранитов гранит-плаггиоклазового подкомплекса (локальное U–Pb-датирование по циркону методом SHRIMP) выявило два конкордантных кластера с возрастом около 280 и 145 млн лет, первый из которых соответствует времени формирования магматических протолитов плаггиогнейсов и гранитов, а второй отражает время метаморфических преобразований пород (неопубликованные авторские данные).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С позиции принадлежности структуры к комплексу метаморфического ядра, принципиальное значение для его верификации имеют строение и состав его основных зон. В разрезе комплекса под узкой зоной срыва, представленной хлоритовыми брекчиями, должна вскрываться нижняя пластина, сложенная породами высокой степени метаморфизма. Разрез нижней пластины должен начинаться с зоны милонитов, в которой находятся породы с признаками деформаций в условиях хрупко-пластичного перехода.

В опорном разрезе Забайкальской скважины зона милонитов, мощностью около 700 м, представлена фрагментом гранит-кристаллосланцевого подкомплекса, образуемого переслаиванием кристаллосланцев и согласных гранитных жил. Особенностью этой части разреза является широкое развитие тектонитов, выражающееся в перекристаллизации и милонититизации метаморфических пород амфиболитовой фации. Максимальная степень милонититизации отмечается на участке, где наибольшим развитием пользуются маломощные жилы биотитовых гранитов, образующие совместно с кристаллосланцами толщи переслаивания (интервал 1072–1272 м). Динамической перекристаллизации и пластичной деформации в наибольшей степени подвержены зерна кварца, полевые шпаты при этом обнаруживают лишь трещиноватость, что приводит к появлению в милонитах типичных очковых текстур. Формирование милонитов, как предполагают некоторые исследователи, связано с термальными импульсами, обусловленными внедрением интрузий [6], поэтому пространственная сопряженность милонитов и гранитных жил неслучайна и наблюдалась также и в других комплексах метаморфических ядер. С учетом характера залегания гранитных тел, их структурных особенностей, в том

числе широко развитой в них милонитизации и перекристаллизации, они, вероятно, имеют синкинематический характер. Это в свою очередь позволяет определить, с учетом приведенных выше данных изотопной геохронологии, раннемеловой возраст формирования милонитов. На данном этапе (130 млн лет) были сформированы жилы биотитовых гранитов, что полностью соответствует наиболее распространенному возрасту синкинематических гранитов в метаморфических ядрах азиатского региона [10].

Под зоной милонитов в опорном разрезе скважины залегает гранит-плагиогнейсовый подкомплекс, в котором преобладают лейкограниты и гнейсовидные граниты. В нем фиксируются признаки пластичных деформаций в виде мелких складок течения. Эта часть разреза характеризуется отсутствием интенсивных отражений на сейсмическом разрезе МОВ-ОГТ. Постепенные переходы от плагиогнейсов к гнейсовидным гранитам, фактически представляющих собой теневые граниты, указывает на существенную степень плавления гнейсового субстрата при метаморфизме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрез, вскрытый Забайкальской параметрической скважиной, полностью охарактеризован ядерным материалом, комплексом геофизических исследований в стволе скважины и результатами детальных петрофизических, петрографических и геохимических исследований. Это позволило верифицировать геофизические разрезы по опорному профилю, определить геологическую природу наблюдаемой на них глубинной структуры. В разрезе скважины вскрыт комплекс метаморфического ядра, который в ходе многоэтапной эволюции, включавшей внутриконтинентальное растяжение на постколлизийном этапе, был выведен в верхние горизонты земной коры и стал доступен для непосредственного изучения. Этот разрез рассматривается как опорный для изучения строения комплексов метаморфических ядер и его исследование позволит в дальнейшем ответить на многие вопросы о формировании таких структур и эволюции Центрально-Азиатского складчатого пояса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность всему огромному коллективу, обеспечившему получение новых уникальных геолого-геофизических данных по комплексам метаморфических ядер Забайкалья, в частности, специалистам АО “Росгеология”, АО “НПЦ “Недра”, АО “Иркутскгеофизика”, АО “КамНИИКИГС”, ООО “Везерфорд”, АО НПФ “ГИТАС”, АО УГРК “Уранцветмет”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Статья частично выполнена в рамках проекта ЮНЕСКО и Международного союза геологических наук IGCP (МПК) 662 (International Geoscience Programme – Международная программа по геонаукам): “Orogenic architecture and crustal growth from accretion to collision” (Архитектура орогенов и рост коры от аккреции до коллизии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьев Д.А., Зайков В.В.* Тальк-карбонатные метасоматиты и их роль в формировании кобальт-медноколчеданного оруденения в ультрамафитах главного уральского разлома // Литосфера. 2009. № 1. С. 47–69.
2. Государственная геологическая карта РФ масштаба 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист N-50. Сретенск. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2010.
3. *Мазукабзов А.М., Донская Т.В., Гладкоhub Д.П., Скляр Е.В., Пономарчук В.А., Сальникова Е.Б.* Структура и возраст комплекса метаморфического ядра Бургутуйского хребта (юго-западное Забайкалье) // ДАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 788–792.
4. *Мазукабзов А.М., Скляр Е.В., Донская Т.В., Гладкоhub Д.П., Федоровский В.С.* Комплексы метаморфических ядер Забайкалья: обзор // Геодинамика и тектонофизика. 2011. Т. 2. № 2. С. 95–125.
5. *Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртоого О.* Проблемы тектоники Монголо-Охотского орогенного пояса // Тихоокеанская геология. 1999. Т. 18. № 5. С. 24–43.
6. *Скляр Е.В., Мазукабзов А.М., Мельников А.И.* Комплексы метаморфических ядер кордильерского типа. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ. 1997. 182 с.
7. *Coney P.J.* Cordilleran metamorphic core complexes: An overview / M.D. Crittendon, P.J. Coney, G.H. Davis (Eds) Cordilleran metamorphic core complexes. Mem Geol. Soc. Amer. 153. 1980. P. 7–34.
8. *Donskaya T.V., Windley B.F., Makzubakzov A.M., Kröner A., Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Ponomarchuk V.A., Badarch G., Reichow M.R., Hegner E.* Age and evolution of late Mesozoic metamorphic core complexes in southern Siberia and northern Mongolia. Journal of the Geological Society. London. 2008. V. 165. № 1. P. 405–421.
9. *Wang, T., Zheng Y., Zhang J., Zeng L., Donskaya T., Guo L., Li J.* Pattern and kinematic polarity of late Mesozoic extension in continental NE Asia: Perspectives from metamorphic core complexes // Tectonics. 2011. V. 30. TC6007.
10. *Wang T., Guo L., Zheng Y., Donskaya T., Gladkochub D., Zeng L., Li J., Wang Y., Mazukabzov A.* Timing and processes of Late Mesozoic mid-lower-crustal extension in continental NE Asia and implications for the tectonic setting of the destruction of the North China Craton: Mainly constrained by zircon U-Pb ages from metamorphic core complexes // Lithos. 2012. V. 154. P. 315–345.

THE ZABAİKALIAN PARAMETRIC BOREHOLE: A FIRST EVIDENCE ABOUT DEEP STRUCTURE OF THE BORSHCHOVOCHNY METAMORPHIC CORE COMPLEX

Corresponding Member of the RAS O. V. Petrov^a, S. N. Kashubin^a,
Corresponding Member of the RAS D. P. Gladkochub^b, T. V. Donskaya^b, A. F. Morozov^c, I. V. Kudryavtsev^{a, #},
E. D. Milshtein^a, V. I. Gorbachev^d, and V. V. Narkisova^e

^a*A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, St. Petersburg, Russian Federation*

^b*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation*

^c*Federal Agency on Subsoil Use, Moscow, Russian Federation*

^d*Yaroslavl branch of the Russian Federal Geological Fund, Yaroslavl region, village Kuznechikha, Russian Federation*

^e*Research and Production Center of Deep Drilling and Comprehensive Study of the Earth, Yaroslavl, Russian Federation*

[#]*E-mail: ivan_kudryavtsev@vsegei.ru*

The Zabaikalian parametric borehole drilled out a metamorphic core complex on the reference geological and geophysical profile within the Central Asian fold belt, south of the Mongol-Okhotsk suture zone. In the section of the borehole drilled to a depth of 2600 m, a set of geophysical, geological and laboratory-analytical studies identified three main structural elements of metamorphic core complexes: the upper plate, detachment, and the lower plate. The upper plate (weakly metamorphosed rocks) is represented by serpentinite melange, which is separated from the underlying rocks of the lower plate by a zone of chlorite breccias (detachment). The lower plate, which is part of the crystalline basement complex, includes rocks of granite-schist and granite-plagiogneiss subcomplexes. The granite-schist subcomplex is composed of mafic and intermediate schist with amphibolites and quartzites. Biotite granite is widespread in the section; it forms layered veins with signs of synkinematic formations. According to preliminary estimates, the age of biotite granite is about 130 Ma. The schist is characterized by mylonite structure at intervals of interbedding with biotite granite veins. In accordance with data of geophysical surveys in the borehole and the petrophysical characteristics of cored rocks, the mylonite zone is the provenance of a series of inclined reflectors on the seismic reflection-CDP section, which can be traced to a depth of at least 10 km. The granite-plagiogneiss subcomplex is represented by plagiogneiss, leucogranites, and gneissic granites. In the Zabaikalian parametric borehole, a detailed section of the orshchovochny metamorphic core complex, fully characterized by core samples, of the was obtained, which should be considered as a reference for studying these structures. The investigation of this section will answer later many questions about the formation and evolution of the Central Asian fold belt.

Keywords: parametric borehole, metamorphic core complex, Eastern Zabaikalye, Central Asian fold belt

УДК 564.117(571.56+571.65)

ПЕРВЫЕ ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ПРИСУТСТВИЯ ВОРДСКИХ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ В СРЕДНЕЙ ПЕРМИ ОМОЛОНСКОГО МАССИВА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2023 г. А. С. Бяков^{1,*}

Представлено академиком Н.А. Горячевым 01.08.2023 г.

Поступило 01.08.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принято к публикации 16.08.2023 г.

Впервые приведены палеонтологические доказательства присутствия вордских двустворчатых моллюсков в среднепермских отложениях Омолонского массива, первоначально описанных Н. Ньюэллом из разрезов формации Ворд Стекланных гор (Западный Техас). В бивальвиевой зоне *Kolymia multiformis* бочарского регионального горизонта обнаружены пектиниды рода *Heteropecten* — *H. gyrti* (Newell) и *H. gryphus* (Newell), которые позволяют уверенно коррелировать эту зону с вордским ярусом Международной стратиграфической шкалы перми и свидетельствуют о связях Колымо-Омолонских бассейнов с северо-американскими.

Ключевые слова: двустворчатые моллюски, корреляция, вордский ярус, средняя пермь, Омолонский массив, Северо-Восток России

DOI: 10.31857/S2686739723601734, **EDN:** BJZGJY

Как известно, прямая биостратиграфическая корреляция пермских отложений Северо-Востока России с международными ярусами перми крайне затруднена в силу почти полного отсутствия таких ортостратиграфических групп, как конодонты и фузулины. Немногочисленные аммоноидеи, встречающиеся в нижней и низах средней перми, лишь частично помогают решить эти вопросы. Такие же широко распространенные группы фауны, как мелкие фораминиферы, брахиоподы и двустворчатые моллюски обладают сильным эндемизмом и не позволяют напрямую проводить межрегиональные корреляции. Поэтому выявление среди фаунистических групп таксонов, позволяющих осуществлять такие сопоставления, очень важно.

Двустворчатые моллюски являются ведущей группой пермской морской биоты Северо-Востока России. По ним автором была разработана детальная биостратиграфическая шкала и выделены зональные комплексы двустворок. Ряд бивальвиевых зон прослеживается и в сопредельных регионах — Забайкалье, Северной и Центральной

Монголии, Приморье и Российской Арктике [1]. Большая часть стратотипов зональных подразделений выделена в разрезах Омолонского массива (микроконтинента), характеризующихся большим разнообразием всех групп пермской фауны региона (рис. 1), в том числе и двустворчатых моллюсков. Среди них изредка встречаются и экзотические для восточноевропейских регионов формы, свойственные, в частности, разрезам надобласти Тетис.

В статье впервые приведены палеонтологические доказательства присутствия вордских двустворчатых моллюсков в среднепермских отложениях Омолонского массива, первоначально описанных Н. Ньюэллом из разрезов формации Ворд Стекланных гор [2].

Пермские отложения Омолонского массива входят в состав его чехла и характеризуются спокойными, часто субгоризонтальными условиями залегания. По составу это преимущественно карбонатные, реже — песчано-глинистые образования, иногда с существенной долей вулканогенной примеси, имеющие относительно небольшую (до первых сотен метров) мощность [3]. При монографическом изучении большой авторской коллекции пектинид из пермских отложений Омолонского массива в бивальвиевой зоне *Kolymia multiformis* бочарского регионального горизонта были выявлены формы, идентичные описанным из гваделупских разрезов Северной Аме-

¹Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Магадан, Россия

*E-mail: abiakov@mail.ru



Рис. 1. Положение находок вордских пектинид на Омолонском массиве (Северо-Восток России). 1 – верховья р. Правый Коаргычан, 2 – руч. Левый Водопадный, приток р. Хивач (верховья р. Гижиги), 3 – междуречье Малая и Большая Ауланджа. Пунктиром показан контур Омолонского массива.

рики, где установлены международные ярусы средней перми [4]. Эти пектиниды, первоначально отнесенные Ньюэллом к роду *Aviculopecten*, в настоящее время рассматриваются в рамках рода *Heteropecten* – *H. gyrti* (Newell) и *H. gryphus* (Newell) – рис. 2. Они были найдены при изучении пермских отложений на правом берегу верхнего течения р. Омолон в верхах омолонской и авландинской свит (см. рис. 1) вместе с характерными для этой зоны брахиоподами *Magadania bajkurica* (Ustritsky), *Olgerdia zavodowskii* Grigorjeva и др., двустворчатыми моллюсками *Kolymia multiformis* Biakov и др. [3, 5].

Остатки рассматриваемых двустворчатых моллюсков представлены ядрами и отпечатками, иногда с частично сохранившимся раковинным веществом (см. рис. 2). В отличие от североамериканских форм, омолонские экземпляры имеют несколько меньшие размеры, но демонстрируют все характерные признаки рассматриваемых видов.

Для левой створки *H. gyrti* характерны пять хорошо выраженных радиальных ребер первого порядка с сохранившимися на них редкими бугорками от игл; ребра второго и третьего порядков очень тонкие, многочисленные (около 70), интеркалирующие. Правые створки почти плос-

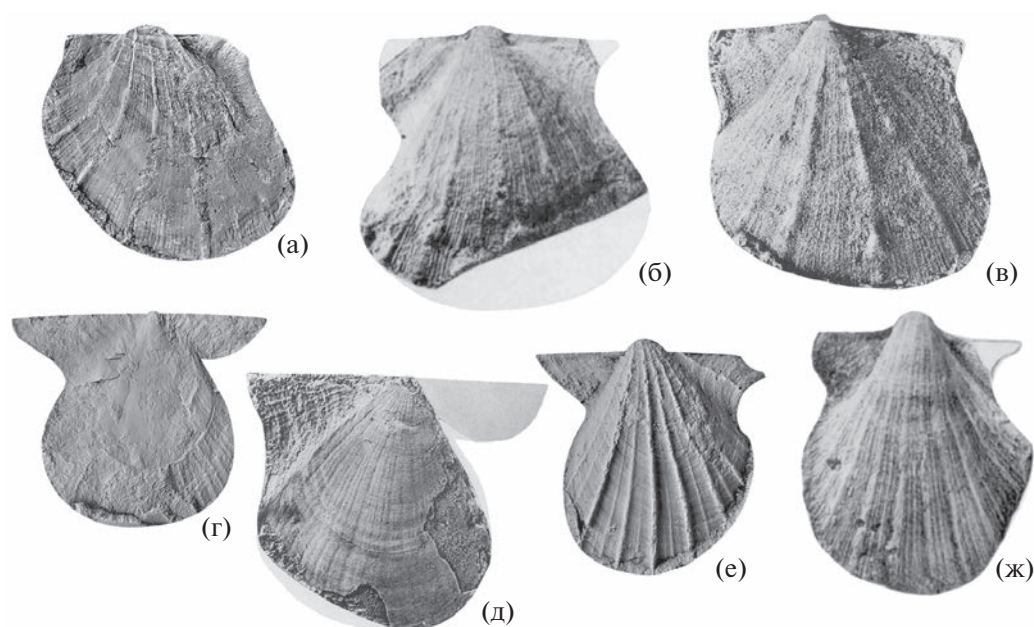


Рис. 2. Вордские пектиниды Северо-Востока России и Северной Америки (все экземпляры, кроме специально отмеченных, даны в натуральную величину): а–д – *Heteropecten gyrti* (Newell), а–в – левые створки: а – экз. СВКНИИ № 109/02–06.99, $\times 1.5$, руч. Коралл, верховья р. Верхний Коаргычан, верхи оломонской свиты, сборы Н.И. Караваевой, 1979 г., б – голотип № 12–310, формация Ворд, Западный Техас, Стекланные горы (по [2]), в – экз. U.S.N.M. № 140477, пачка Грандже, Хоршей Каньон, Юта (по [8]), г–д – правые створки: г – экз. СВКНИИ № 110/02–06.99, $\times 1.5$, руч. Левый Водопадный, приток р. Хивач (верховья р. Гижиги), верхи оломонской свиты, сборы автора, 1983 г.; д – экз. U.S.N.M. № 140480, там же, что и фиг. в (по [8]); е–ж – *Heteropecten gryphus* (Newell): е – латексный слепок с отпечатка левой створки, экз. СВКНИИ № 111/02–06.99, $\times 2$, междуречье Малая и Большая Ауланджа, верхи авландинской свиты, сборы Л.Д. Школьного, 1988 г., ж – голотип № 12–311, формация Ворд, Западный Техас, Стекланные горы (по [2]).

кие, покрыты многочисленными тонкими радиальными дихотомизирующими ребрами двух порядков.

Левая створка *H. gryphus* имеет 8–10 хорошо выраженных радиальных ребер первого порядка, иногда несущих редкие бугорки от игл, разделенных немногочисленными интеркалирующими ребрами второго и третьего порядков. Макушки узкие, клювовидные. Строение правой створки неизвестно.

Таким образом, рассматриваемые пектиниды позволяют уверенно коррелировать бивальвиевую зону *Kolymia multiformis* бочарского регионального горизонта с вордским ярусом МСШ и говорить о том, что система Колымо-Оломонских бассейнов периодически имела связь с северо-американскими. Ранее такая связь была установлена для пограничного каменноугольно-пермского интервала [6] и лишь предполагалась для роудского и вордского [7]. Вероятно, система морских течений, одна из которых была реконструирована А.В. Журавлевым и др. [8], могла способствовать переносу личинок некоторых видов двустворок на очень большие расстояния.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках темы НИР СВКНИИ ДВО РАН “Эволюция магматических, осадочных и метаморфических комплексов Арктики и севера Палеопацифики”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бяков А.С. Новая зональная схема пермских отложений Северо-Востока Азии по двустворчатым моллюскам. Статья 2. Вопросы корреляции // Тихоокеан. геол. 2013. Т. 32. № 1. С. 3–17.
2. Newell N.D. Late Paleozoic pelecypods: Pectinacea // State Geol. Surv. Kansas. 1937. V. 10. P. 1. 123 p. + 20 pls.
3. Решения Третьего межведомственного регионального стратиграфического совещания по докембрию, палеозою и мезозою Северо-Востока России (Санкт-Петербург, 2002) / Ред. Т.Н. Корень, Г.В. Котляр. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 268 с. + CDR.
4. Henderson C.M., Shen S.Z., Gradstein F.M., Agterberg F.P. The Permian period // Geologic Time Scale 2020. V. 2. P. 875–902.
5. Кашик Д.С., Ганелин В.Г., Караваева Н.И. и др. Опорный разрез перми Оломонского массива. Л.: Наука, 1990. 200 с.

6. Davydov V.I., Biakov A.S. Discovery of shallow-marine biofacies conodonts in a bioherm within the Carboniferous-Permian transition in the Omolon Massif, NE Russia near the North paleo-pole: Correlation with a warming spike in the southern hemisphere // *Gondwana Research*. 2015. V. 28. P. 888–897.
7. Biakov A.S. Permian bivalve mollusks of Northeast Asia // *Journ. Asian Earth Sci.* 2006. V. 26. № 3–4. P. 235–242.
8. Zhuravlev A.V., Kotlyar G.V., Shishlov S.B. Paleobiogeographical and biostratigraphical analysis of the Kazanian (Middle Permian) conodonts of the east Russian Platform – preliminary results // *Permophiles*. 2006. Is. 48. P. 15–20.
9. Ciriacks K.W. Permian and Eotriassic bivalves of the Middle Rockies // *Bull. Amer. Mus. Nat. History*. 1963. V. 125. Art. 1. 99 p.

THE FIRST PALEONTOLOGICAL EVIDENCE OF THE PRESENCE WORDIAN BIVALVES IN THE MIDDLE PERMIAN OF THE OMOLON MASSIF (NORTHEAST RUSSIA)

A. S. Biakov^{a, #}

^a*N.A. Shilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Magadan, Russian Federation*

[#]*E-mail: abiakov@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS N.A. Goryachev August 1, 2023

Paleontological evidence of the presence Wordian bivalves in the Middle Permian deposits of the Omolon massif, originally described by N. Newell from the Wordian Formation of the Glass Mountains (West Texas), is presented for the first time. In the Kolymia multiformis bivalve Zone of the Bocharian Regional Horizon, pectinids of the genus *Heteropecten* – *H. gyrtyi* (Newell) and *H. gryphus* (Newell), were found, which allow this Zone to be confidently correlated with the Wordian Stage of the International Stratigraphic Scale (ISS) of the Permian and indicate the relationship of the Kolyma-Omolon basins with the North American basins.

Keywords: bivalves, correlation, Wordian, Middle Permian, Omolon massif, Northeast Russia

УДК 553.21/24

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КРУПНЕЙШИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ ФЕННОСКАНДИИ

© 2023 г. Академик РАН Л. Н. Когарко^{1,*}

Поступило 14.06.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принято к публикации 16.08.2023 г.

Проведена работа по оценке редкоземельного потенциала главных рудных минералов Ловозерского и Хибинского месторождений. С гигантской Ловозерской интрузией (Восточная Фенноскандия, Кольский полуостров) связаны месторождения лопарита и эвдиалита. В Хибинском комплексе находится ряд месторождений апатит-нефелиновых руд. Все эти руды занимают ведущее место в структуре сырьевой базы России. Наиболее высокие содержания суммы редкоземельных металлов (РЗМ) характерны для лопаритовых руд (содержание ΣREE в лопаритах около 28 мас. %), причем легкие редкие земли резко преобладают над тяжелыми (отношение Ce/Yb около 78 000). Сумма РЗМ в эвдиалитах составляет около 2 мас. %. Замечательной особенностью эвдиалитовых руд является высокая концентрации группы тяжелых РЗМ (отношение Ce/Yb составляет около 14). Апатиты Хибинских месторождений занимают промежуточное положение: отношение Ce/Yb составляет 680, а средняя концентрация суммы РЗМ — 0.9 мас. %. Рассмотрены условия формирования апатитовых, лопаритовых и эвдиалитовых руд.

Ключевые слова: лопарит, эвдиалит, апатит Ловозерское, Хибинское месторождения

DOI: 10.31857/S268673972360128X, **EDN:** IGCHIU

В августе 2022 г. Правительство Российской Федерации утвердило новый перечень дефицитных стратегических металлов, таких как REE, Nb, Ta, Zr, Hf, U, Th, Sc, Li. В последние годы особое внимание уделяется редкоземельным металлам (РЗМ), так как они являются жизненно важными компонентами во многих современных технологиях — для высокопрочных магнитов, двигателей электромобилей, аккумуляторов, люминесцентного освещения, металлургии, керамики и других отраслей промышленности.

В Европе с целью создания основы для развития европейских технологий были организованы крупные научно-исследовательские проекты EURARE и ASTER, направленные на оценку запасов и качества редкоземельного сырья Европы [1].

Из всех формаций горных пород мира наиболее высокий рудный потенциал редкоземельных металлов отмечается в щелочных породах и карбонатах, которые контролируют весь мировой рынок этих элементов. Россия занимает первое место в мире по распространенности щелочно-

карбонатитового магматизма. Это отражается и в мировых запасах. По запасам редких земель Россия находится на втором месте после Китая. Однако по переработке редких земель Россия значительно отстает и занимает 2% от мирового производства.

Почти 90% всех РЗЭ, поступающих на мировой рынок, производится в Китае (месторождение карбонатитов Баян Обо, [2]).

Наиболее крупные месторождения редких литофильных металлов связаны с высокотемпературными магматическими процессами. В низкотемпературных гидротермальных месторождениях, генезис которых связан с подвижностью и переотложением редкоземельных металлов, их концентрации могут также достигать значительных величин.

Геодинамическое положение месторождений РЗМ варьирует. Большинство месторождений связаны с внутриконтинентальными рифтовыми зонами, например, мезопротерозойская провинция Гардар на юго-западе Гренландии — крупнейшее в мире месторождение редкоземельных металлов — связано с мезопротерозойскими карбонатами Китая, формирование которых произошло в результате континентального рифтинга. С плюмовым магматизмом также связаны крупные проявления ультраосновных щелочно-карбонати-

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kogarko@geokhi.ru

Таблица 1. Примеры состава REE лопаритов, эвдиалитов, апатитов Ловозерских и Хибинских месторождений

РЗМ	Хибинский массив		Ловозерское месторождение			
	Подстилающий уртит апатит	Апатитовая руда апатит	Нижняя зона интерстициальный лопарит	Лопаритовые рудные горизонты кумулятивный лопарит	Дифференцированный комплекс интерстициальный эвдиалит	Эвдиалитовый комплекс кумулятивный эвдиалит
La	1787	2152	84516	37873	1462	1188
Ce	2468	3202	153760	67520	2634	2548
Pr	228	309	13972	6529	304	367
Nd	812	1111	38696	19817	1312	1973
Sm	95.31	156	2246	1422	322	653
Eu	25.25	45	310	208	92	217
Gd	68.06	122	888	533	267	718
Tb	6.20	14	43.35	28.09	46	137
Dy	24.44	64	126	82.14	253	666
Ho	3.69	10	7.96	5.04	48	144
Er	6.68	21	9.62	5.88	124	395
Tm	0.53	2	0.58	0.33	18	57
Yb	2.33	9.3	1.95	1.15	116	382
Lu	0.27	1	0.15	0.07	14	49
ΣREE	5527	7218	294579	134024	7012	9494

товых пород и редкоземельные месторождения, например, в восточной части Фенноскандии и Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь).

Основные минералы-концентраторы РЗМ высокощелочных интрузий представлены апатитом, эвдиалитом, лопаритом, стенструпином и пироксеном. Определенная часть редкоземельных металлов концентрируется в минералах-носителях РЗМ, таких как ловозерит, лампрофиллит, ринколит и др.

Главной целью работы является оценка редкоземельного потенциала главных минералов-концентраторов лопаритового, эвдиалитового и апатитового месторождений Ловозерского и Хибинского комплексов в Кольской щелочной провинции (табл. 1). С гигантской Ловозерской интрузией (Восточная Фенноскандия, Кольский полуостров) связаны крупные месторождения лопарита и эвдиалита. В Хибинском комплексе находится ряд крупных месторождений апатитовых руд. Все эти месторождения занимают ведущее место в структуре сырьевой базы России и являются одними из главных источников редких земель, ниобия, тантала, циркония, гафния и потенциально радиоактивного сырья.

Главными методами исследования рудных минералов по всему разрезу месторождений являлись микрозонд – САМЕСА-100 и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой для лазер-

ной абляции (LA-ICP-MS) (ГЕОХИ РАН), использовались стандарты Смитсониевского Института.

Ловозерский расслоенный массив (625 км²) [3] представляет собой плутон, сформированный, в основном, тремя интрузивными фазами: 1 – среднезернистые нефелиновые и нозеановые сиениты, 2 – Дифференцированный комплекс уртитов-фойяитов-луявритов, 3 – эвдиалитовые луйавриты. Лопаритовые руды приурочены к отдельным горизонтам Дифференцированного комплекса и связаны в основном с уртитовыми прослоями. Рудные горизонты, обогащенные лопаритом до нескольких %, прослеживаются до глубины 870 м. (расстояние от нижнего контакта Дифференцированного комплекса). Лопарит в рудных горизонтах является ранним магматическим идиоморфным минералом. Ниже по разрезу лопарит меняет порядок и формы кристаллизации. В самой нижней зоне (ниже 870 м от нижнего контакта) лопарит встречается как поздний интерстициальный ксеноморфный минерал. Щелочная магма Ловозера становится насыщенной в отношении лопарита после кристаллизации около 25% магматической камеры. Проведенные исследования также выявили ряд особенностей форм выделения и состава лопарита. В табл. 1 показаны примеры составов идиоморфного и интерстициального лопарита.

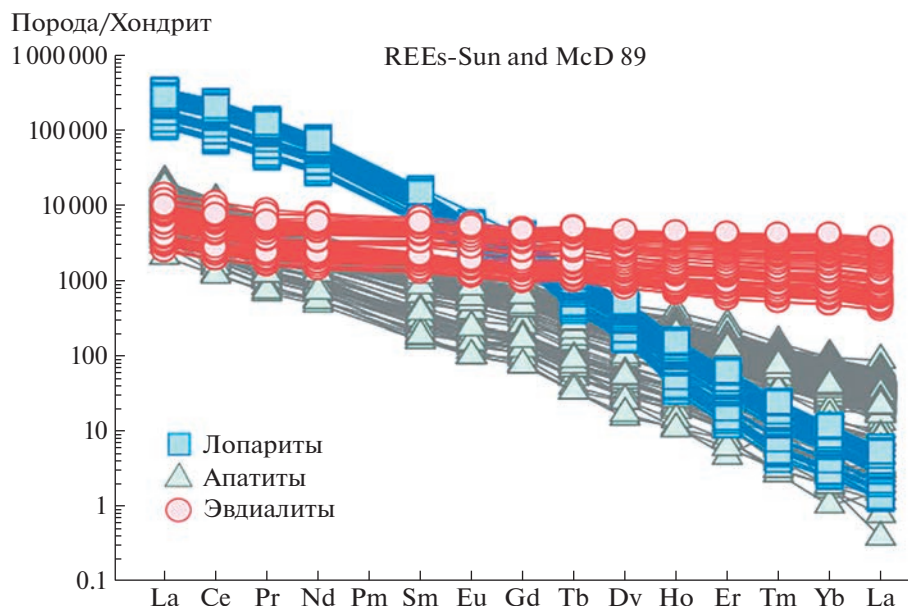


Рис. 1. Распределение редкоземельных металлов в рудных минералах лопарите, эвдиалите и апатите Ловозерского и Хибинского месторождений.

Лопарит является главным минералом-концентратором РЗМ в Ловозерской интрузии и содержит до 28 мас. %, причем легкие РЗМ значительно преобладают над тяжелыми (рис. 1). Ce/Yb-отношение чрезвычайно высокое и составляет 78 000 — это одно из самых высоких соотношений среди минералов, содержащих РЗМ. Стратиграфически вверх по разрезу интрузии лопарит обедняется суммой РЗМ, падает отношение легкой группы РЗМ к тяжелой Ce/Yb (рис. 2). Таким образом, наиболее перспективный на редкие земли лопарит приурочен к нижним частям разреза Ловозерского месторождения. На основании приведенных фактов нами было доказано [4], что смена форм выделения лопарита (и времени его кристаллизации) представляет собой геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкие земли, ниобий, тантал, титан и перспективно уран и торий [4].

Месторождение эвдиалитовых руд в Ловозеро также относится к разряду крупнейших и является источником редких земель, циркония, гафния и ниобия. Содержание редкоземельных металлов представлено в табл. 1. Несмотря на более низкие содержания в эвдиалите суммы редкоземельных элементов (в среднем около 2%) по сравнению с лопаритами, в эвдиалите значительно более высокие отношения тяжелых к легким РЗМ — отношение Ce/Yb составляет 14. Таким образом, рудный эвдиалит является уникальным источником более ценных тяжелых редкоземельных металлов.

Детальные петрографические исследования всего вертикального разреза Ловозерского место-

рождения установили смену форм выделения эвдиалита. Во всем интервале глубин Дифференцированного комплекса эвдиалит кристаллизуется на позднемагматическом этапе, он образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям породообразующих минералов [5]. Рудные скопления эвдиалита не образуются. Вверх по разрезу 3 фазы (на глубинах порядка 400 м от верхнего контакта) эвдиалит становится ранним минералом, образует хорошо оформленные идиоморфные кристаллы. Формы выделения эвдиалита по идиоморфизму не отличаются от нефелина, полевого шпата, амфибола и эгирина, что указывает на их одновременную кристаллизацию на раннемагматической стадии. Эвдиалит совместно с главными породообразующими минералами образует скопления, и формируется магматическая расслоенность. На этой стадии возникают эвдиалитовые руды. Насыщение исходной магмы в отношении эвдиалита происходит после кристаллизации около 85% Ловозерской интрузии.

Апатито-нефелиновые месторождения связаны с ийолит-уртитовой интрузией Хибинского комплекса [3].

Применение разработанного нами геохимического прогнозного критерия рудоносности показало, что апатитоносная интрузия Хибин была с самого начала кристаллизации насыщена в отношении апатита и содержала 2.4 мас. % P_2O_5 [6]. Апатит кристаллизовался на ранней стадии вместе с нефелином. Значительная разница в размере кристаллов апатита (0.3 мм) и нефелина (4 мм) привела к разделению этих минералов. В процес-

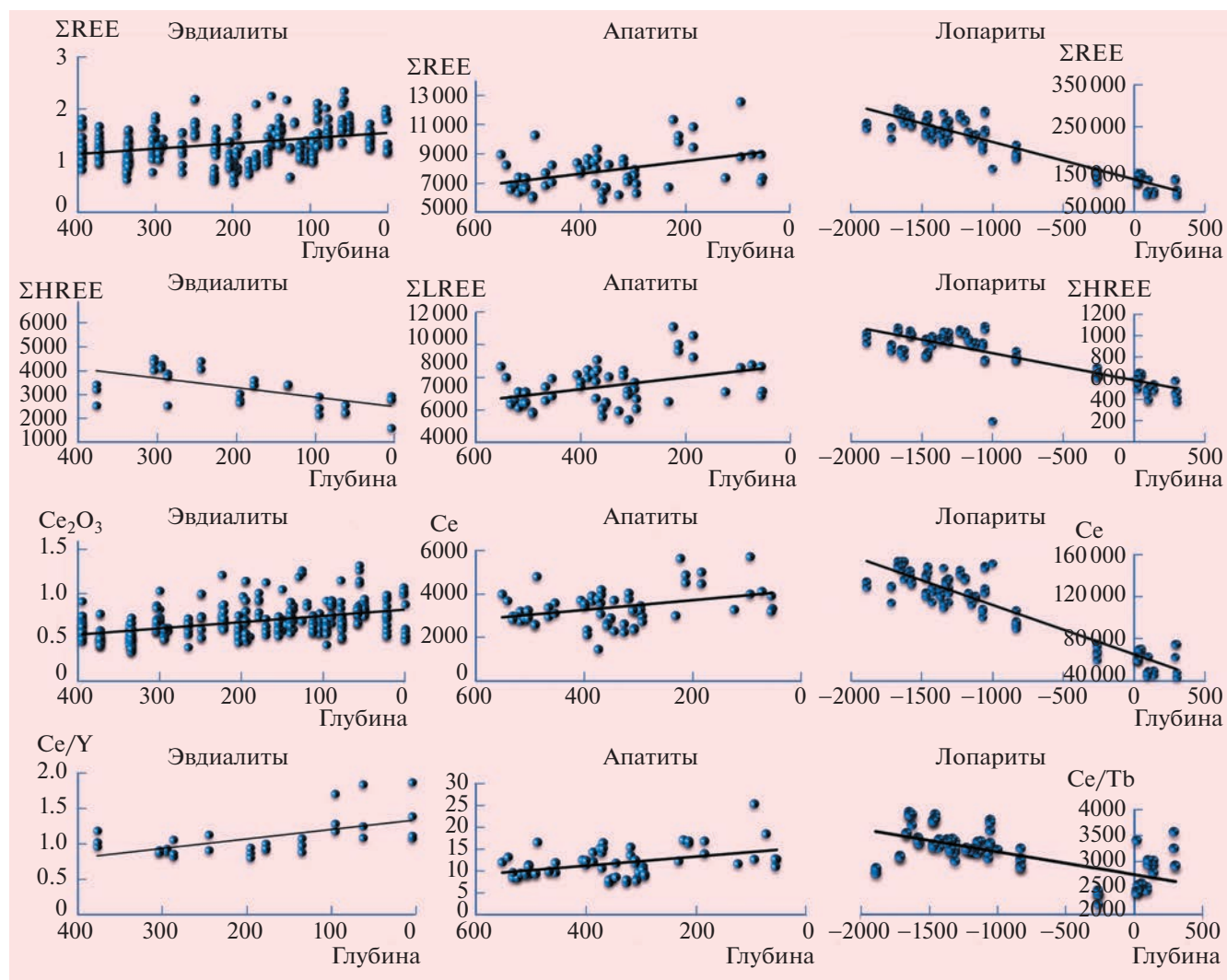


Рис. 2. Распределение редкоземельных элементов в лопаритах и эвдиалитах в вертикальных разрезах Ловозерских месторождений и в апатитах Хибинского месторождения.

се активной конвекции мелкие кристаллы апатита всплывали, образуя апатитовую руду, а более крупные выделения нефелина тонули, формируя мощный пласт массивного уртита. Среднее содержание суммы РЗМ в апатитах 4 месторождений Хибин составляет 0.9 мас. %, отношение $Ce/Yb = 680$.

Интересной особенностью рудных минералов — лопарита, эвдиалита и апатита — является связь характера распределения в них редкоземельных металлов и уровня-заполнения осадком магматических камер Ловозерского и Хибинского месторождений (рис. 2). Наличие скрытой расслоенности рудных минеральных фаз доказывает решающую роль в генезисе редкометалльных месторождений процессов кристаллизационной дифференциации. Для лопаритов величина комбинированных коэффициентов распределения выше единицы, в

то время как для апатитов и эвдиалитов эта величина ниже единицы (за исключением тяжелых РЗМ для эвдиалитов Ловозерского месторождения) (рис. 2).

Необходимым условием формирования редкометалльных месторождений является ранняя насыщенность магматического расплава в отношении рудных минеральных фаз, в таком случае процессы конвекции приводят к образованию магматической расслоенности и рудных скоплений.

ВЫВОДЫ

Полученные материалы показали, что рудные лопариты Ловозерского месторождения в значительной степени обогащены редкими землями (до 28 мас. %), причем легкая группа значительно

преобладает над тяжелой ($Ce/Yb = 78000$), в то время как эвдиалитовые руды (в среднем содержат 2 мас. %) значительно обогащены тяжелой группой РЗМ (Ce/Yb составляет 14). Апатитовые руды Хибинского месторождения (в среднем содержат 0.9 мас. %) занимают промежуточное положение ($Ce/Yb = 680$). Рудные минералы Ловозерского и Хибинского месторождений — лопарит, эвдиалит и апатит — являются ранними магматическими минералами, и характер распределения в них редкоземельных металлов является результатом двух факторов: величины коэффициентов распределения и содержания РЗМ в исходной щелочной магме.

Формы выделения и время кристаллизации рудных минералов (лопарита, эвдиалита и апатита) являются прогнозным критерием рудоносности. Необходимым условием формирования магматических редкометалльных месторождений является ранняя насыщенность магматического расплава в отношении рудных минеральных фаз.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough K.M., Schilling J., Jonsson E., Kalvig P., Charles N., Tuduri J., Dedy E.A., Sadeghi M., Schiellerup H., Müller A., Bertrand G., Arvanitidis N., Eliopoulos D.G., Shaw R.A., Thrane K., Keulene N. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 72. P. 838–856.
2. Wübbeke J. Rare earth elements in China: policies and narratives of reinventing an industry // *Resour. Policy*. 2013. № 38. P. 384–394.
3. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М: Наука, 1966. 398 с.
4. Когарко Л.Н. Особенности формирования лопаритовых руд (Ловозерское редкометалльное месторождение, Восточная Фенноскандия) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 505. № 2. С. 137–140.
5. Kogarko L., Nielsen T.F.D. Chemical Composition and Petrogenetic Implications of Eudialyte-Group Mineral in the Peralkaline Lovozero Complex, Kola Peninsula, Russia // *Minerals*. 2020. № 10. 1036.
6. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса гигантских апатитовых и редкометалльных месторождений Кольского полуострова (Россия) // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41. № 5. С. 387–403.

RARE EARTH ELEMENT RESOURCE POTENTIAL OF SUPER-LARGE DEPOSITS IN EASTERN FENNOSCANDIA

Academician of the RAS L. N. Kogarko^{a, #}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: kogarko@geokhi.ru

Work has been carried out to assess the rare-earth potential of the main ore minerals -loparite, eudialyte and apatite of the Lovozersky and Khibinsky deposits. Super-large deposits of loparite and eudialyte are associated with the giant Lovozero intrusion (Eastern Fennoscandia, Kola Peninsula). There are a number of apatite deposits in the Khibiny complex. All these ores occupy a leading place in the structure of the raw material of Russia. The highest contents of the sum of rare earth metals are characteristic of loparite ores (the content of ΣREE in loparites is about 28 wt%), and light rare earths sharply prevail over heavy ones, the Ce/Yb ratio is about 78000. The amount of REE in eudialytes is about 2 by mass%. A remarkable feature of eudialyte ores is the high concentrations of the heavy REE group, the Ce/Yb ratio is about 14. The apatites of the Khibiny deposits occupy an intermediate position: the Ce/Yb ratio is 680, and the average concentration of the REE sum is 0.9 wt%. The conditions of formation of apatite, loparite and eudialyte ores are considered.

Keywords: loparite, eudialyte, apatite Lovozerskoye, Khibinskoye deposits

УДК 550.422 (98)

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ РТУТИ И ФОРМАХ ЕЕ НАХОЖДЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ЧАУНСКОЙ ГУБЫ

© 2023 г. К. И. Аксентов^{1,*}, М. В. Иванов¹, Е. И. Ярошук¹, А. Н. Чаркин¹, В. В. Саттарова¹,
А. В. Алаторцев¹, Д. В. Ким¹, Н. В. Зарубина², А. В. Старцев¹

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 28.06.2023 г.

Поступило 28.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принято к публикации 30.08.2023 г.

Впервые получены данные по содержанию ртути и формам ее нахождения в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы (Восточно-Сибирское море). Согласно геохимической классификации, изученные образования относятся к диагенетическим. Уровень содержания ртути находится в пределах 8–26 мкг/кг, что в 2–5 раз ниже кларка для верхней части континентальной коры. Преобладающей формой нахождения ртути в железомарганцевых и железистых образованиях является минеральная.

Ключевые слова: ртуть, Чаунская губа, термосканирование, железомарганцевые образования, формы ртути

DOI: 10.31857/S2686739723601382, **EDN:** UNYXEC

В настоящее время возрастает количество исследований геохимии ртути в осадочных процессах на шельфе, подверженных антропогенному влиянию. С одной стороны, это связано с ее высокой токсичностью и биомagniфикацией, особенно в морской среде, с другой — развитием аналитической аппаратуры для определения ртути в компонентах окружающей среды на уровне ультрамикроконцентраций. Это позволило выявить масштабы антропогенного загрязнения ртутью вод и биоты Мирового океана. В то же время существуют мощные природные (геологические) источники ртути — вулканы, гидротермы, выветривание рудных месторождений. Детальное изучение распределения ртути в современных гидротермальных системах Южной Камчатки и Курильских островов позволило обратить внимание на ртуть как индикатора многих геологических (тектонических, геотермальных и рудообразующих) процессов [1]. В зоне влияния субмаринных гидротерм на подводном вулкане Пийпа

Берингова моря выявлено обогащение ртутью железомарганцевых корок относительно пемзы, на которой они образуются [2]. Аномально высокие концентрации ртути обнаружены в железомарганцевых конкрециях Восточно-Сибирского моря близ острова Беннетта, связанные с влиянием эндогенных газопаровых эксгаляций [3]. Также имеется опыт реконструкции динамики и направления течения Куро-Ойя по седиментационным записям ртути в донных отложениях Желтого моря в зависимости от степени влияния субмаринных гидротермальных источников [4]. Для арктического шельфа прогнозируется дополнительное поступление ртути, заключенной в многолетнемерзлых породах, в процессе таяния “вечной мерзлоты” при глобальном потеплении [5]. Тем самым изучение ртути и ее геохимической миграции весьма актуально не только как загрязнителя окружающей среды, но и как высокоинформативного индикатора геологических процессов. Помимо валового содержания важно знать формы нахождения ртути для выявления геохимических обстановок при решении геологических и экологических задач. Одним из простых и надежных способов диагностирования форм ртути в твердых образцах (горные породы, почвы, донные осадки) является комбинированный термо-атомно-абсорбционный анализ [6, 7].

Чаунская губа, как и многие арктические акватории, слабо изучена. Здесь известны залежи же-

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: aksentov@poi.dvo.ru

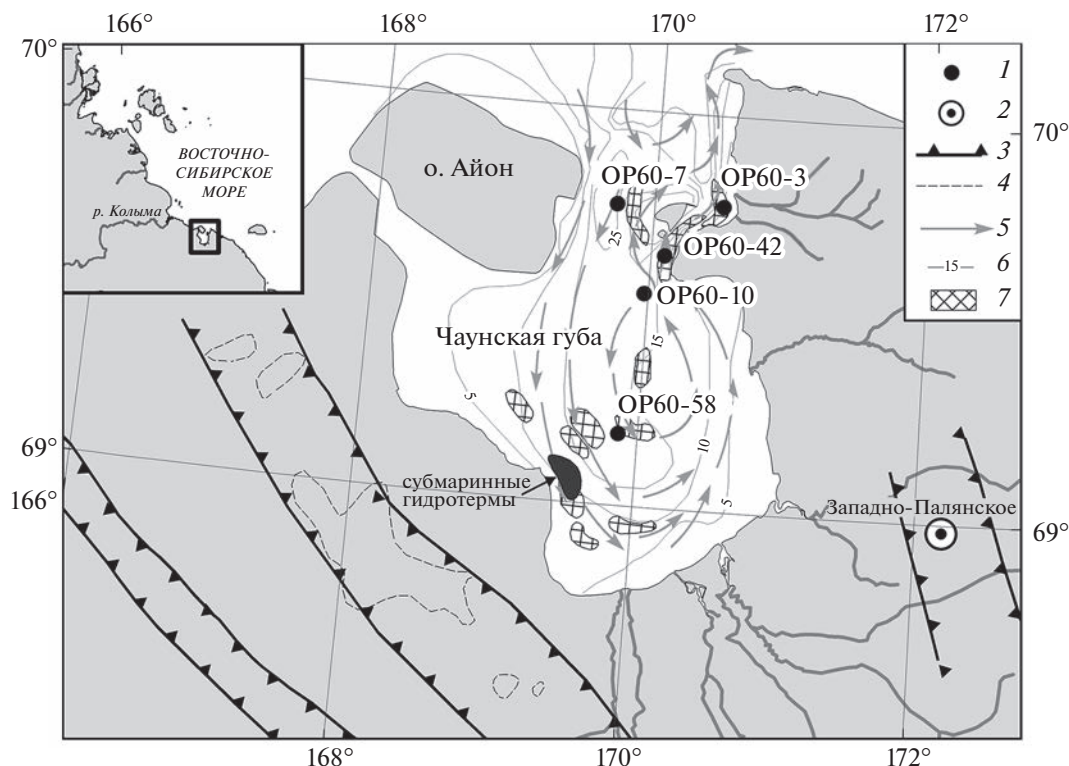


Рис. 1. Карта-схема района работ. 1 — станции отбора проб; 2 — ртутное месторождение [10]; 3 — ртутные минералогические провинции [10]; 4 — ореолы рассеивания киновари [10]; 5 — течения [11]; 6 — изобаты [11], 7 — поля распространения конкреций [8].

лезомарганцевых образований [8]. В 2020 г. в ходе выполнения рейса № 60 на НИС “Академик Опарин” в Чаунской губе впервые были обнаружены субмаринные низкотемпературные термальные источники, которые выделены по геохимическим и радиоизотопным данным (включая растворенный короткоживущий изотоп ^{224}Ra) [9], которые могут быть потенциальным источником ртути. Вместе с этим на прилегающей суше расположены ртутные минералогические провинции и крупное месторождение ртути — Западно-Палаянское (рис. 1). Выветривание ртутьсодержащих горных пород обрамления акватории также может является дополнительным источником ртути в морской среде залива. Следовательно, возможно предположить концентрирование ртути в железомарганцевых образованиях как при осаждении рудного вещества из гидротермального флюида, так и в процессе диагенетических преобразований после седиментации осадочного материала.

Целью данной работы является определение уровня концентрации ртути и форм ее нахождения в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы.

Пробоотбор проводился дночерпателями различной конструкции в рейсе № 60 на НИС “Ака-

демик Опарин” (рис. 1) [12]. Полученные образования отчищали от подстилающих донных осадков, высушивали и перетирали в агатовой ступке. Определение содержания ртути проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре РА915М с пиролизической приставкой ПИРО. На этом же комплексе, дополненным термопарой, были проведены исследования по определению форм ртути на основе термо-атомно-абсорбционного анализа по опробованной методике [6, 7]. Определение макро- и микросостава методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, и органического углерода на анализаторе углерода Shimadzu TOC-V с приставкой SSM-5000A для анализа твердых проб проводили в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН [13]. Рентгенофазовый анализ проводили в ИГМ СО РАН.

Исследуемые образования небольшого размера (1–4 см) шаровидной (образец ОР60-58), эллипсоидной, эритроцитовидной, уплощенной (образец ОР60-3) формы от светло- до темно-коричневого цвета (рис. 2). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы ОР60-42 и ОР60-58 состоят из рентгеноаморфной фазы на 90–95%, присутствуют следы хлорита, кварца, плагиоклаза. В образце ОР60-58 обнаружен тодорокит (очень сильно разупорядоченный) в содержании до 5%. Содерж-

жание рентгеноаморфной фазы до 50–60% выявлено в образцах ОР60-3 и ОР60-10, остальная минеральная часть представлена кварцем от 3–5% до 10–15%, хлоритом 3–7%, слюдой 3–5%, плагиоклазом 1–2%, следами КПШ и сидерита. В образце ОР60-10 содержится разупорядоченный гетит до 20%. В образце ОР60-7 рентгеноаморфная фаза не обнаружена. Основной минеральный состав следующий: хлорит ~35–40%, кварц ~25–30%, слюда ~20–25%, плагиоклаз ~2–3%, пироксен ~1–2%, следы КПШ. По химическому составу образования различны, в особенности по концентрации марганца (0.27–13.00%, в среднем 3.55%) (табл. 1). Минимальные концентрации марганца обнаружены в образце ОР60-7, превышение уровня в 1% наблюдается в образцах ОР60-42 и ОР60-58. Кроме образца ОР60-7, в котором концентрации железа минимальны (7.95%), все образцы имеют уровень свыше 20%, но не более 30%. Внешне образования Чаунской губы похожи на железомарганцевые образования шельфа Карского моря и имеют схожий химический состав [14]. Согласно проведенным в работе [14] исследованиям, по сравнению химического состава железомарганцевых конкреций различного генезиса выделены диагностические геохимические показатели, по которым железомарганцевые и железистые образования Чаунской губы относятся к диагенетическим (рис. 3).

В целом изучаемые образования по химическому составу можно разделить на три вида.

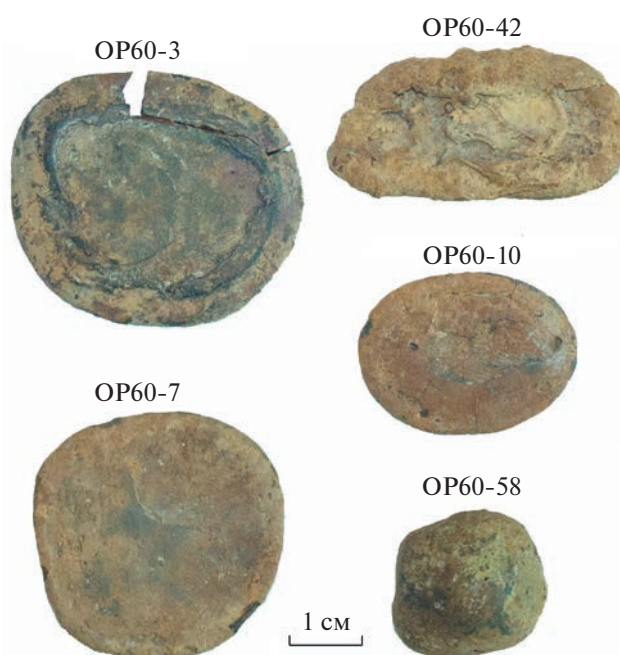


Рис. 2. Образцы железомарганцевых и железистых образований Чаунской губы.

К первому виду следует отнести образец ОР60-7, в котором концентрации железа, марганца и микроэлементов (мышьяк, сурьма, молибден) минимальны, а содержания терригенных компонентов (алюминий, кремний, титан) максимальны (табл. 1).

Таблица 1. Концентрации химических элементов и значения геохимических модулей

Показатель	ОР60-3	ОР60-7	ОР60-10	ОР60-42	ОР60-58
Ртуть, мкг/кг	9	11	8	26	21
Органический углерод, %	0.85	0.85	0.67	0.90	0.73
Марганец, %	0.64	0.27	0.49	3.37	13.0
Железо, %	28.9	8.0	20.8	24.2	22.2
Кремний, %	12.1	28.9	19.5	10.9	6.7
Алюминий, %	3.7	7.6	5.2	2.9	2.3
Фосфор, %	3.04	0.45	1.82	4.59	4.07
Титан, %	0.09	0.25	0.12	0.04	0.03
Кобальт, мг/кг	44	13	36	102	2.2
Никель, мг/кг	27	45	36	30	101
Медь, мг/кг	14	18	27	27	40
Мышьяк, мг/кг	1100	117	669	1154	997
Молибден, мг/кг	24	8	21	47	206
Сурьма, мг/кг	4.5	1.2	4.0	6.7	12.6
Церий, мг/кг	44	25	42	36	46
Hg/ТОС	1.1	1.2	1.3	2.9	2.9
Mn/Fe	0.02	0.03	0.02	0.14	0.59
EF _{Hg} (фактор обогащения)	0.3	0.2	0.2	1.2	1.3

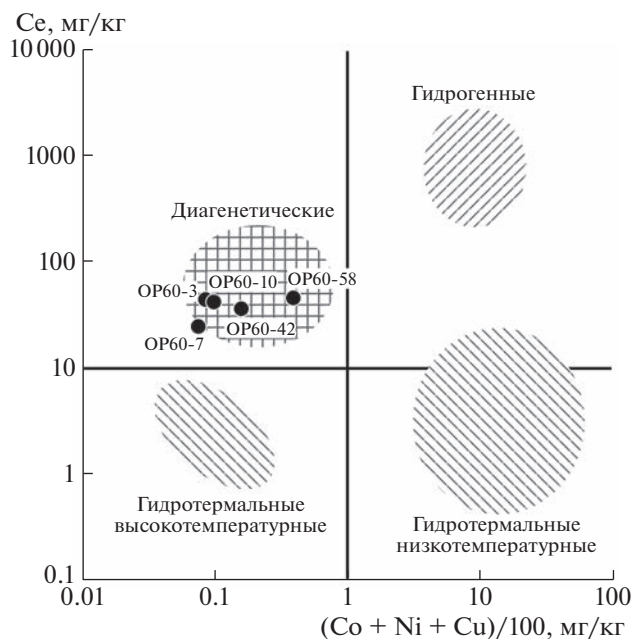


Рис. 3. Расположение изучаемых образований на диаграмме $\text{Se}-(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})/100$. Генетические поля выделены по [14].

Данный образец также географически обособлен – отобран на выходе из залива. Ко второму виду относятся образцы ОР60-3 и ОР60-10, в которых увеличивается доля марганца и рудных компонентов, при этом содержания железа достигают максимальных значений (до 28.9%). Остальные два образца ОР60-42 и ОР60-58 имеют максимальные концентрации марганца и рудных элементов, при этом экстремумы концентраций наблюдаются в образце ОР60-58, который расположен наиболее близко к участку субмаринной разгрузки гидротермальных вод. Концентрация органического углерода имеет малую изменчивость, находясь в пределах 0.67–0.90%. Отмечаются высокие концентрации мышьяка (кроме образца ОР60-7) на уровне 1000 мкг/кг (табл. 1).

Содержания ртути также распределены неравномерно. В трех образцах ОР60-3, ОР60-7, ОР60-10 концентрация ртути находится на уровне 8–11 мкг/кг, в остальных – увеличивается вдвое и составляет 21–26 мкг/кг. Полученные значения значительно ниже концентраций в гидротермальных образованиях. Близ острова Беннетта Восточно-Сибирского моря концентрации ртути в железомарганцевых образованиях находятся на уровне 1200–11 600 мкг/кг [3]. В гидротермальных корках Японского моря концентрации ртути варьируют в пределах 100–480 мкг/кг [15]. Как уже упоминалось, в гидротермальных железомарганцевых корках на холме Ла-Виктория калифорнийского бордерленда концентрации ртути достигают 10 000 мкг/кг, при минимуме 127 мкг/кг,

хотя в целом для подобных образований в Тихом океане среднее значение составляет 18 мкг/кг [16]. В сравнении с кларком ртути в верхней части континентальной коры (56 мкг/кг) [17], концентрации ртути в железистых и железомарганцевых образованиях Чауской губы ниже в 2–5 раз. Используя показатель “фактор обогащения (ЕF)”, отношение нормированных, как правило на алюминий, концентраций металлов на такое же нормирование металлов в верхней части континентальной коры, обнаружено, что для трех образцов с низким содержанием марганца ЕF ртути находится в пределах 0.2–0.3, а с относительно высокими содержаниями марганца – 1.2–1.3 (табл. 1).

Комбинированный термо-атомно-абсорбционный анализ показал преобладание пиков выхода ртути в диапазоне 400–500°C (рис. 4), что соответствует минеральной форме нахождения ртути [6, 7]. В то же время имеются и другие формы. Так, в образце ОР60-42 термограмма имеет параболический вид, а пик выхода расположен в пределах 330–370°C, который приходится на сульфидную форму [6, 7]. В образце ОР60-3 обнаружено два пика, первый находится в пределах 200–220°C, второй – 470–530°C. Температура выхода при 190–290°C диагностирует физически-связанные формы ртути [6, 7]. Для образцов ОР60-10 и ОР60-58 наблюдается тип термограммы, при котором выход ртути начинается в пределах низких температур и в дальнейшем идет непрерывный рост извлечения до резкого пика в области 400–500°C, что свидетельствует о наличии нескольких форм ртути с преобладанием минеральной. Для сравнения, пики температуры выхода ртути в гидротермальных железомарганцевых корках гайота Сет (Северо-Западная Пацифика) находятся в диапазонах 223–270°C и 550–600°C [18].

В настоящее время в осадочной геохимии все чаще используется отношение ртути к органическому углероду (Hg/TOC) в качестве индикатора привноса вулканического и гидротермального вещества в осадочные породы [19]. Вариации Hg/TOC в изучаемых образованиях составили 1.1–1.3 мг/кг в железистых и 2.9 мг/кг в более марганцевых (табл. 1). Полученные значения довольно низкие даже для современных морских донных отложений. Так, в донных отложениях Курильской котловины и прикурильского склона значения Hg/TOC находятся на уровне 3.0–10.0 мг/кг, а в слоях накопленных, предположительно, под воздействием гидротерм, Hg/TOC достигает значений 32.0 мг/кг [20].

Таким образом, впервые определены концентрации ртути в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы Восточно-Сибирского моря. Изученные образования условно можно разделить на два типа по концентрации ртути: с уровнем 8–11 мкг/кг и с уровнем 21–

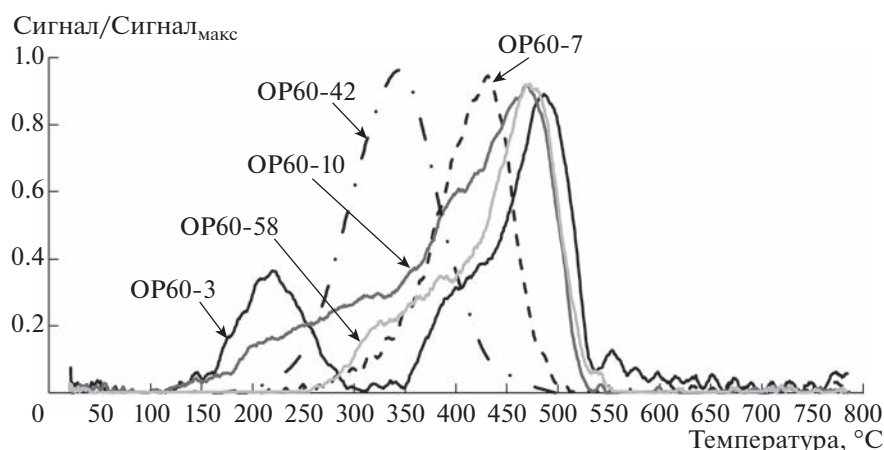


Рис. 4. Термограммы выхода ртути.

26 мкг/кг, которые также обособляются по другим химическим показателям. Полученные концентрации имеют очень низкий уровень, что не характерно для гидротермальных систем, что в свою очередь может подтверждать диагенетическое происхождение исследованных образцов. Повышенное концентрирование ртути наблюдается в более марганцевых образованиях, при этом основной формой нахождения ртути является минеральная. Наличие других форм предполагает различные пути поступления (включая гидротермальную компоненту) и накопления ртути в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы, что требует дальнейшего детального изучения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Проведение экспедиции, сбор геологического материала и первичная обработка проводились за счет гос. тем № АААА-А20-120011090005-7 и № 121021700342-9. Определение содержания тяжелых металлов, углерода органического и ртутнометрические исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 18-77-10017, <https://rscf.ru/project/18-77-10017>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка) // Геохимия. 2014. № 2. С. 145–157.
2. Астахов А.С., Иванов М.В., Ли Б.Я. Гидрохимические и атмохимические ореолы рассеяния ртути над гидротермальными источниками подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 879–888.
3. Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т., Овсянников А.А., Рашидов В.А. Железомарганцевые конкреции Восточно-Сибирского моря близ острова Беннетта // Океанология. 2017. Т. 57. № 5. С. 782–790.
4. Zou J., Chang Y., Zhu A., Chen M., Kandasamy S., Yang H., Cui J., Yu P., Shi X. Sedimentary mercury and antimony revealed orbital-scale dynamics of the Kuroshio Current // Quaternary Science Reviews. 2021. V. 265. P. 107051.
5. Schuster P.F., Schaefer K.M., Aiken G.R., Antweiler R.C., Dewild J.F., Gryziec J.D., Gusmeroli A., Hugelius G., Jafarov E., Krabbenhoft D.P., Liu L., Herman-Mercer N., Mu C., Roth D.A., Schaefer T., Striegl R.G., Wickland K.P., Zhang T. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophys. Res. Lett. 2018. V. 45. № 3. P. 1463–1471.
6. Таясон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 151–159.
7. Petranich E., Predonzani S., Acquavita A., Mashyanov N., Covelli S. Rapid thermoscaning technique for direct analysis of mercury species in contaminated sediments: From pure compounds to real sample application // Applied Geochemistry. 2022. V. 143. P. 105393.
8. Безродных Ю.П., Агарков А.П., Валпетер А.П., Вейнбергс И.Г., Розе В.К., Шибанов В.М., Левит М.И. Железомарганцевые конкреции Чаунской губы (Восточно-Сибирское море) // Проблемы морских минеральных ресурсов / Ред. Н.М. Давиденко, П.В. Бабкин, В.А. Биланенко и др. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 116–121.
9. Чаркин А.Н., Семкин П.Ю., Кособоков К.Н., Гуленко Т.А., Семин В.Л., Ульянцев А.С., Колбасова Г.Д., Юрикова Д.А., Тищенко П.П., Леусов А.Э., Кукла С.П., Зверев С.А., Тищенко П.Я., Орлова Т.Ю., Морозова Т.В. Комплексные исследования состояния морских экосистем восточно-арктических и дальневосточных морей в 60-м рейсе НИС “Академик Опарин” / Итоги экспедиционных исследований в 2020 году в Мировом океане и внутренних водах: тезисы докладов всероссийской научной конференции (г. Москва, 24–26 февраля 2021 г.). Отв. ред. Т.В. Дабижа. Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ, 2021. С. 96–99.

10. Прудниченко В.С. Государственная геологическая карта Российской Федерации (новая серия). Карта полезных ископаемых. Масштаб 1 : 1000000. Серия Билибино. Лист R-58-(60). СПб.: ВСЕГЕИ, 1998.
11. Экосистемы, флора и фауна Чаунской губы Восточно-Сибирского моря / Под ред. Скарлато А.О. В серии: Исследования фауны морей. Вып. 47 (55). СПб.: ЗИН РАН, 1994. 267 с.
12. Ульянцев А.С., Чаркин А.Н., Семин В.Л., Семкин П.Ю., Кукла С.П. Морфологическое разнообразие железомарганцевых конкреций Чаунской губы / Геология морей и океанов: материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2022. С. 163–167.
13. Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44.
14. Vereshchagin O.S., Perova E.N., Brusnitsyn A.I., Ershova V.B., Khudoley A.K., Shilovskikh V.V., Molchanova E.V. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis // Ore Geology Reviews. 2019. V. 106. P. 192–204.
15. Батурич Г.Н. Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // ДАН. 2012. Т. 445. № 2. С. 179–184.
16. Hein J.R., Koschinsky A., McIntyre B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California Borderland: deposit model and environmental implications // Economic Geology. 2005. V. 100. № 6. P. 1151–1168.
17. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.
18. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Рашидов В.А., Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Баринев Н.Н., Плетнев С.П. Аномально высокое содержание ртути в гидротермальных железомарганцевых корках гайоты Сет (СЗ Пацифика) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 3. С. 275–1285.
19. Rakociński M., Książak D., Pisarzowska A., Marynowski L. Mercury evidence of intense submarine volcanism and hydrothermal activity during a mid-Tournaisian anoxic event in the Carnic Alps // Gondwana Research. 2022. V. 109. P. 225–238.
20. Aksentov K.I., Sattarova V.V. Mercury geochemistry of deep-sea sediment cores from the Kuril area, northwest Pacific // Progress in Oceanography. 2020. V. 180. P. 102235.

THE FIRST DATA OF THE CONTENT OF MERCURY AND ITS FORMS FINDING IN THE FERROMANGANESE AND FERROUS FORMATIONS OF THE CHAUN BAY

**K. I. Aksentov^{a, #}, M. V. Ivanov^a, E. I. Yaroschuk^a, A. N. Charkin^a, V. V. Sattarova^a, A. V. Alatortsev^a,
D. V. Kim^a, N. V. Zarubina^b, and A. V. Startsev^a**

^a*Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b*Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#]*E-mail: aksentov@poi.dvo.ru*

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh June 28, 2023

For the first time, the data of mercury content and its forms in the ferromanganese and ferruginous formations of the Chaun Bay (East Siberian Sea) were obtained. According to the geochemical classification, the studied formations belong to diagenetic. The level of mercury content ranges from 8 to 26 µg/kg, that is two to five times lower than the clark for the upper part of the continental crust. The isomorphic (mineral) form of mercury is predominant in ferromanganese and ferruginous formations.

Keywords: mercury, Chaun Bay, thermal scanning, ferromanganese formations, forms of mercury

УДК 551.242

БАЗАЛТЫ ПОДВОДНОЙ ГОРЫ НА ВОСТОЧНОМ ФЛАНГЕ ТРАНСФОРМНОГО РАЗЛОМА ЧАРЛИ ГИББС (СЕВЕРНАЯ АТЛАНТИКА): ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ И ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ В ОСЕВОЙ ЗОНЕ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРОПЛЮМА

© 2023 г. С. Г. Сколотнев^{1,*}, А. А. Пейве¹, С. А. Докашенко¹, В. Н. Добролюбов¹,
О. И. Окина¹, Б. В. Ермолаев¹

Представлено академиком РАН К.Е. Дегтяревым 10.08.2023 г.

Поступило 10.08.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принято к публикации 30.08.2023 г.

Изучен состав базальтов, полученных со склонов одиночной подводной горы, являющейся гайотом и расположенной южнее восточного окончания разлома Чарли Гиббс в Северной Атлантике. Выделены группы высоко- и низкотитанистых разностей, относящихся соответственно к океаническим толеитам E-MORB и T-MORB. Базальты первой группы отличаются более высокими концентрациями TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3 и некогерентных элементов-примесей. Базальты обеих групп имеют близкий характер распределения нормированных литофильных элементов, что свидетельствует о том, что они выплавлялись из мантийного субстрата близкого состава. Наблюдающееся различие в их составе, возможно, обусловлено тем, что высокотитанистые вулканы выплавлялись в более глубинном горизонте на промежуточном уровне между шпинелевой и гранатовой фациями глубинности. Проведенные исследования дают основание полагать, что изученная гора также формировалась как крупное неовулканическое поднятие 64–67 млн лет назад под влиянием микроплюма, являвшегося ответвлением плюма глубинной мантии Милна.

Ключевые слова: базальт, петро-геохимические характеристики, подводная гора, изотопный состав мантийного субстрата, разлом Чарли Гиббс, Северная Атлантика

DOI: 10.31857/S2686739723601801, EDN: ZZMWBL

Происхождение цепей подводных гор и линейных тектоно-вулканических поднятий и хребтов, широко распространенных на океаническом дне, вслед за Дж. Вильсоном [1] большинством исследователей рассматривается как следствие магматической активности горячих точек, возникающих на подлитосферном уровне верхней мантии при подъеме плюмов более глубинной мантии, возможно, с границы ядро–мантия. Менее очевидны причины появления одиночных отдельно стоящих вулканических подводных гор. Одна из таких безымянных гор была обнаружена в 50-м рейсе НИС “Академик Николай Страхов”

в Северной Атлантике (рис. 1) и изучена с помощью батиметрической и гидромагнитной съемки.

По результатам этого изучения данная морфоструктура, названная нами как гора 51–19, представляет собой гайот (см. рис. 1), воздымающийся над окружающим дном на 1500 м, его плоская вершина достигает глубины 2500 м [3]. Гайот с координатами центра вершины $51^\circ 15' \text{ с.ш.} \times 19^\circ 35' \text{ з.д.}$ вытянут в меридиональном направлении на 18 км. Он располагается восточнее поднятия Восточное Туле и непосредственно к югу от восточного окончания трансформного разлома Чарли Гиббс (рис. 1). Обработка результатов гидромагнитной съемки позволила в работе [3] сделать ряд заключений о том, что гора 51–19 сформировалась вблизи или в осевой зоне спрединга Срединно-Атлантического хребта (САХ) около 64–67 млн лет назад.

¹ Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: sg_skol@mail.ru

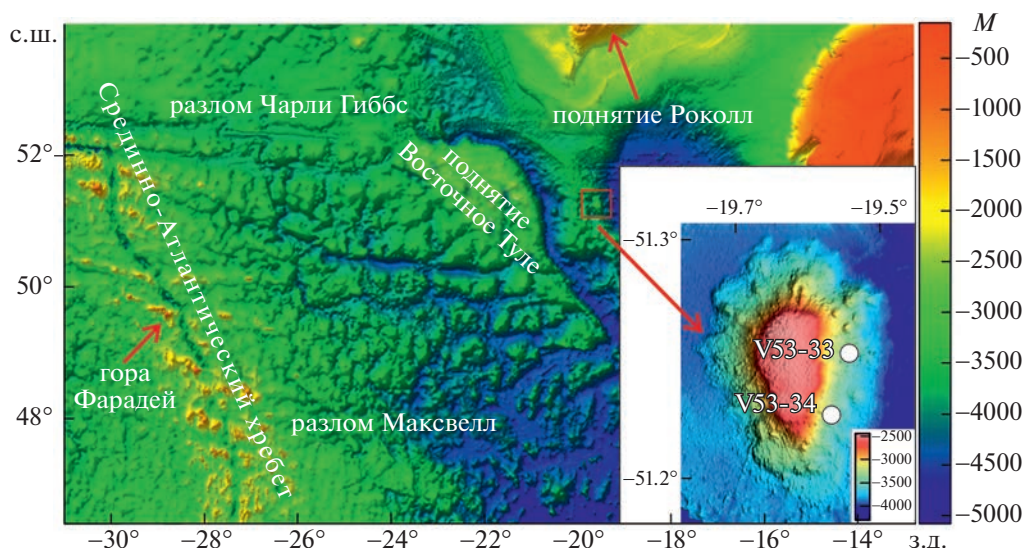


Рис. 1. Строение океанического дна между разломами Максвелл и Чарли Гиббс (на основе карты GEBCO [2]). Положение подводной горы 51—19 обведено красным квадратом. Справа дана шкала глубин. На врезке даны батиметрическая карта подводной горы и положение станций драгирования из работы [3], в нижнем правом углу врезки — шкала глубин в метрах.

Дополнительные сведения о происхождении горы дает изучение состава базальтов, драгированных со склонов этой горы в 53-м рейсе НИС “Академик Сергей Вавилов” [4], чему и посвящена данная статья.

Базальты в виде мелкой щебенки были получены на двух станциях V5333 и V5334, приуроченных к восточному склону горы, с глубинного интервала 3150–2600 м (рис. 1), их координаты даны в Приложении 1 (табл. S1).

Базальты представлены афировыми и редко мелко порфировыми разностями. Вкрапленники, количество и размер которых соответственно составляют 1–3 об. % и 1–5 мм в поперечнике, представлены плагиоклазом и реже клинопироксеном и оливином. Основная масса породы, как правило, полностью кристаллическая, состоит из зерен плагиоклаза и клинопироксена, реже оливина с небольшой примесью opakового рудного минерала (до 1 об. %). В некоторых образцах (V5333/2, 16, V5334/4, 5) количество рудного минерала возрастает до 2–3 об. %. За исключением нескольких образцов вторичные минералы распространены нешироко (0–3 об. %) и представлены глинистым минералом оливкового цвета иногда в смеси с гидроокислами железа. В образце V5234/2 широко развит хлорит (до 20 об. %), а в образце V5234/3 микролиты плагиоклаза в значительной мере замещены альбитом и калиевым полевым шпатом. Вулканиды за исключением образца V5333/7 слабопористые. Мелкие поры (диаметром до 0.25 мм) не превышают 1 об. %. В

образце V5333/7 широко распространены пустые везикулы (до 15 об. %) диаметром до 10 мм.

Химико-аналитические исследования базальтов производились в Геологическом институте РАН (Москва). Валовой состав пород изучался методом РФА на спектрометре S4 Pioneer X-Ray фирмы “Bruker” (Германия). Концентрации элементов-примесей в базальтах определялись методом ИСП МС на масс-спектрометре Element2 (“Thermo Fisher Scientific” GmbH, Германия). Используемая методика определения микроэлементов в горных породах этим методом описана в работе [5]. Определения изотопного состава вулканитов производились в ЦИИ ВСЕГЕИ МПРиЭ (Санкт-Петербург). Методика измерений изложена в работе [6].

Данные по валовому составу базальтов представлены в Приложении 1 (табл. S1).

Изученные базальты отчетливо подразделяются на две петрохимические группы: низкотитанистые (образцы V5333/5-7) и высокотитанистые (образцы V5333/2, 16, V5334/4, 5) разности. Вторые отличаются от первых более высокими концентрациями TiO_2 (2.67–4.36 и 1.49–1.86%), Na_2O (2.65–2.73 и 2.22–2.61%), K_2O (0.31–0.49 и 0.12–0.18%), P_2O_5 (0.21–0.29 и 0.10–0.13%) и Fe_2O_3 (14.71–16.86 и 11.66–15.18%) и более низкими содержаниями Al_2O_3 (10.43–13.39 и 13.58–16.10%), MgO (4.09–5.20 и 4.92–6.69%) и CaO (9.44–10.67 и 11.14–12.62%). На вариационных диаграммах MgO-TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 (рис. 2 а, б, в, г) базальты каждой группы образуют самостоятель-

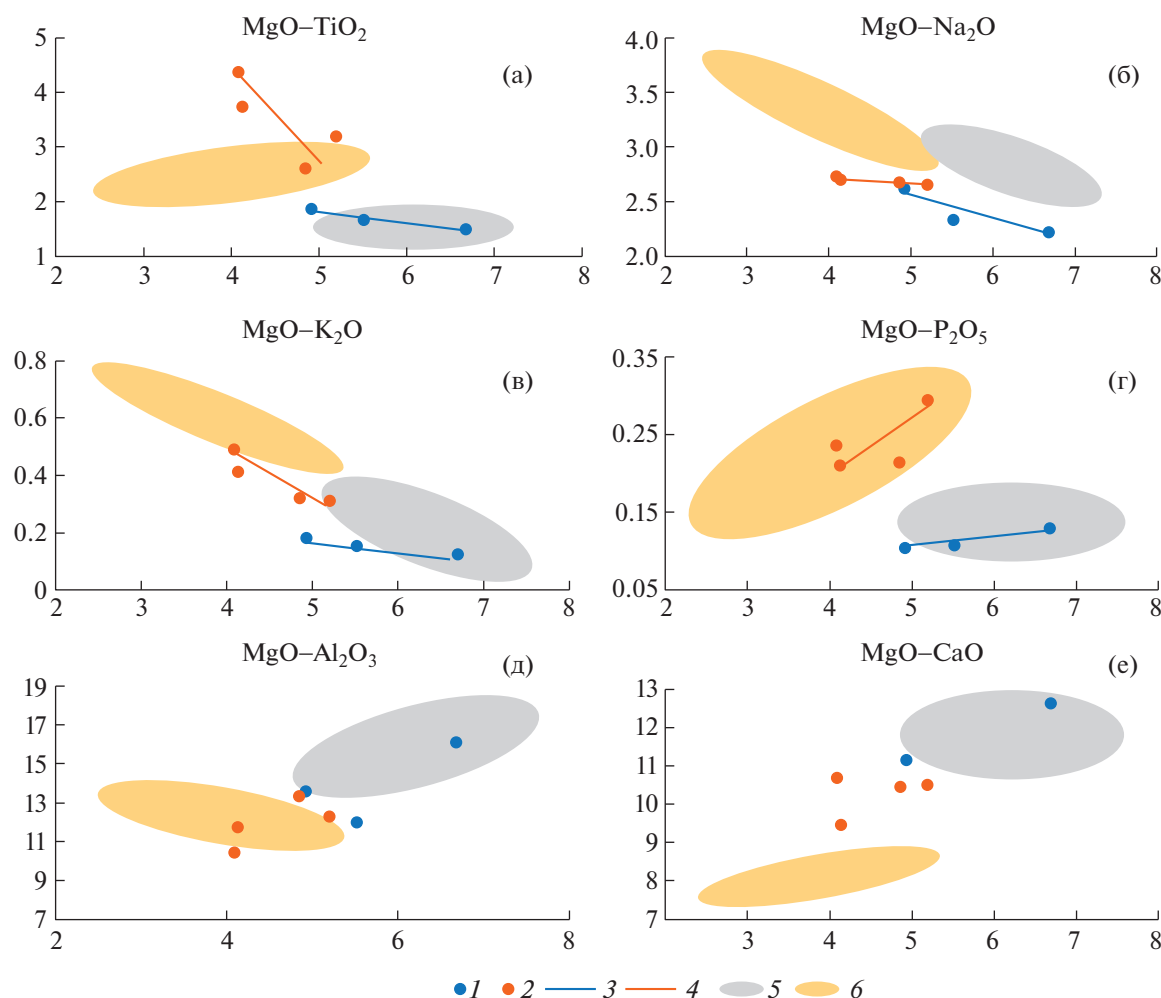


Рис. 2. Диаграммы вариаций концентраций оксидов TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 , CaO в зависимости от концентрации оксида MgO . Условные обозначения: базальты: 1 – низкотитанистой группы, 2 – высокотитанистой группы, 3, 4 – тренды вариаций составов базальтов: 3 – низкотитанистой группы, 4 – высокотитанистой группы, 5, 6 – поля составов базальтов из осевой части САХ между разломами Максвелл и Чарли Гиббс (данные авторов): 5 – T-MORB типа, 6 – E-MORB типа. По координатным осям даны концентрации оксидов в %.

ные поля, при этом в каждой группе концентрации TiO_2 , Na_2O и K_2O последовательно возрастают с уменьшением концентрации MgO . На вариационных диаграммах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaO (см. рис. 2 д, е) изученные образцы образуют единые поля, в пределах которых с уменьшением значений MgO от 6.69 до 4.09% концентрации Al_2O_3 и CaO уменьшаются.

Результаты измерений концентраций элементов-примесей в базальтах представлены в Приложении 1 (табл. S2). Они показывают, что высокотитанистые вулканы заметно отличаются от низкотитанистых базальтов более высокими концентрациями некогерентных элементов, таких как Rb (5.2–8.1 и 2.3 г/т), Ba (84–136 и 22 г/т), Th (1.08–1.63 и 0.31 г/т), Nb (14–24 и 6.3 г/т), U (0.31–0.47 и 0.083 г/т), La (12–19 и 4.7 г/т),

Pb (1.40–1.51 и 0.51 г/т), Sr (257–411 и 145 г/т), Zr (173–202 и 65 г/т), Hf (4.1–4.5 и 1.67 г/т), в них также более высокие концентрации V (407–471 и 321 г/т), и более низкие – Cr (60–212 и 322 г/т), содержания Ni (60–111 г/т), Co (50 г/т) и Y (21–30 г/т) близки в базальтах обеих групп.

У низкотитанистого образца V5233/5 спектр концентраций лантаноидов (PЗЭ), нормированных относительно хондрита, практически параллелен оси абсцисс на уровне 10 нормированных значений: $(\text{La}/\text{Sm})_n = 1.21$, $(\text{Sm}/\text{Yb})_n = 1.18$ (рис. 3 а). У высокотитанистых образцов V5234/4 и V5234/5 наблюдается последовательный подъем кривых от тяжелых лантаноидов к легким: $(\text{La}/\text{Sm})_n = 1.28$ –1.58, $(\text{Sm}/\text{Yb})_n = 1.78$ –2.42. В соответствии с характером спектров PЗЭ и величиной отношений $(\text{La}/\text{Sm})_n$ низкотитанистые базальты могут

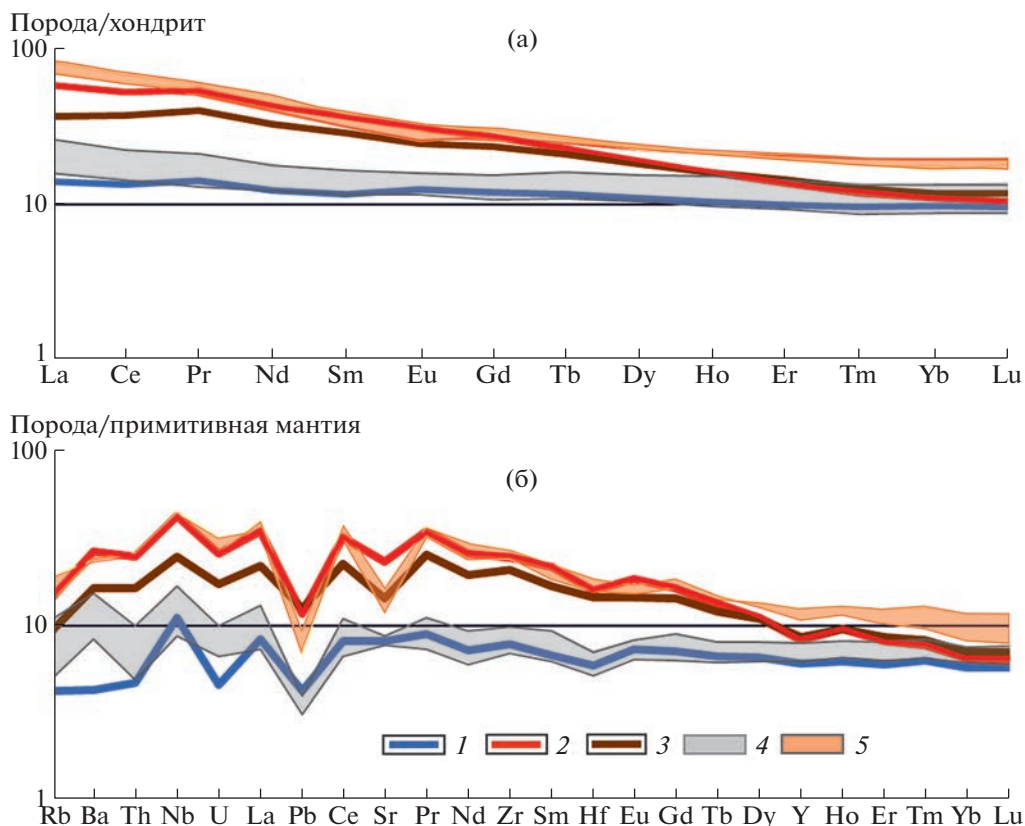


Рис. 3. Линии спектров нормированных значений редких элементов: а) спектры редкоземельных элементов (лантаноидов), нормированных относительно состава хондрита (по [7]); б) спайдерграммы элементов, нормированных относительно примитивной мантии (по [9]). Условные обозначения: 1 – обр. V5333/5, 2 – обр. V5334/4, 3 – обр. V5334/5, 4, 5 – поля спектров базальтов из осевой части САХ между разломами Максвелл и Чарли Гиббс (данные авторов): 4 – T-MORB типа, 5 – E-MORB типа.

быть отнесены к океаническим толеитам T-MORB, а высокотитанистые разности – к океаническим толеитам E-MORB [7]. В соответствии с величиной отношений $(\text{Sm}/\text{Yb})_n$ низкотитанистые вулканы плавилась на уровне шпинелевой фации глубинности, высокотитанистые – в более глубинном горизонте на промежуточном уровне между шпинелевой и гранатовой фациями глубинности [8].

Характер спайдерграмм у обеих групп базальтов близкий, только линия спектра низкотитанистого образца имеет более низкий уровень (см. рис. 3 б). Линии спектров поднимаются от La далее к более некогерентному элементу Nb $((\text{Nb}/\text{La})_n = 1.13\text{--}1.32)$, а затем снижаются к Th. У высокотитанистых образцов линия снижается и далее к Rb, но при этом образуя положительную аномалию Ba, у низкотитанистого образца нормированные значения Rb и Ba близки к таковым для Th. Все спектры имеют отрицательные аномалии U и Pb. Анализ спайдерграмм показывает, что мантийный субстрат, из которого плавилась базальты обеих групп, имел близкий состав. В со-

ответствии с [10] положительные значения $((\text{Nb}/\text{La})_n)$ свидетельствуют о наличии в субстрате вещества мантийного компонента типа HIMU, а повышенные нормированные значения Ba, а иногда и Rb указывают на присутствие в нем вещества обогащенной мантии EM.

Соотношения изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ были изучены в двух образцах высокотитанистых базальтов (V5234/4 и V5234/5), результаты измерений представлены в Приложении 1 (табл. S3).

Анализ положения изотопных отношений в измеренных образцах на вариационных диаграммах (рис. 4) показывает, что они близки между собой и попадают в поле составов Исландского поднятия [11].

На диаграмме $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ точки значений располагаются примерно в средней части линии, соединяющей мантийные источники DM (деплетированная мантия) и HIMU [12] (см. рис. 4 а), что подтверждает геохимические данные об участии в плавящемся субстрате вещества мантийного источника HIMU. На диаграмме

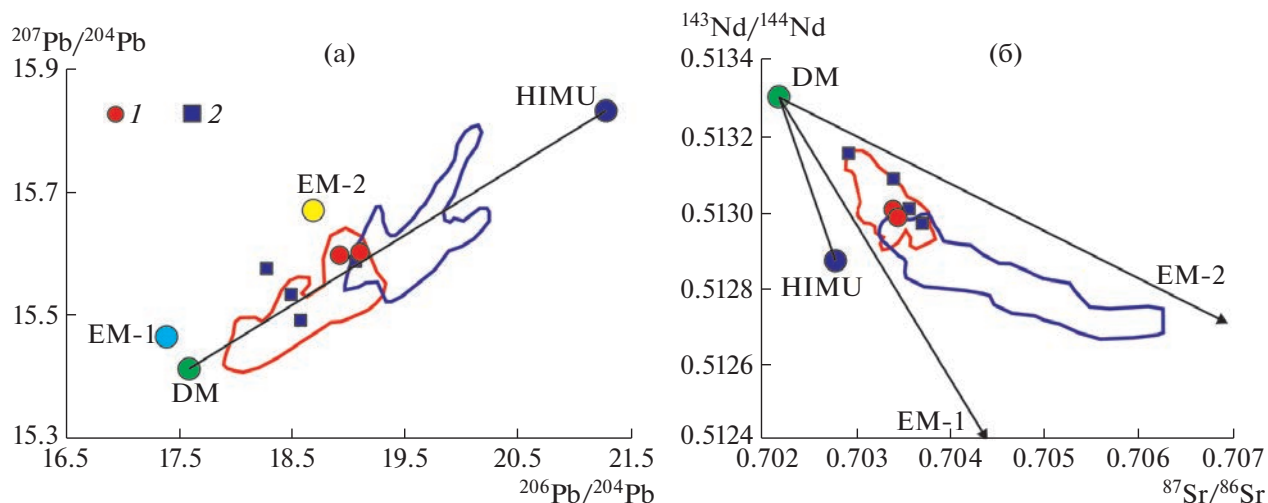


Рис. 4. Диаграммы вариаций изотопных отношений. Условные обозначения: 1 – базальты горы 51–19, 2 – базальты из осевой части САХ между разломами Максвелл и Чарли Гиббс (данные авторов). Красной линией очерчено поле составов базальтов Исландского поднятия, синей линией – Азорского поднятия по данным [11]. Черные линии соединяют изотопные составы мантийных источников DM, HIMU, EM-1 и EM-2 по [12].

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (см. рис. 4 б) анализируемые образцы находятся в треугольнике с вершинами в точках составов DM, HIMU и EM-2 [12], что позволяет определенно сказать, что в изученных базальтах присутствует вещество мантийного источника EM-2, хотя и в незначительных количествах. Таким образом, изотопные данные показывают, что мантийный субстрат базальтов горы 51–19 представляет собой смесь вещества мантийных источников DM, HIMU и в меньшей степени EM-2.

Подводя итог аналитическому изучению базальтов, можно заключить, что среди них выделяются две петрохимические группы: высокотитанистые с более высокими концентрациями TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3 и некогерентных элементов-примесей и низкотитанистые, относящиеся соответственно к океаническим толеитам E-MORB и T-MORB. Такие толеиты нередко встречаются в пределах САХ. Несмотря на разницу составов базальты обеих групп плавилась из субстрата близкого состава, характерного для мантии, претерпевшей влияние Исландского плюма [11]. Скорее всего, их различия в составе обусловлены различной глубиной плавления их первичных расплавов, более глубокой для высокотитанистых базальтов (более высокие значения $(\text{Sm}/\text{Yb})_n$): на уровне промежуточном между шпинелевой и гранатовой фациями глубинности, что, вероятно, привело и к более низкой степени частичного плавления мантийного субстрата (более высокие значения $(\text{La}/\text{Sm})_n$) высокотитанистых вулканитов.

Вариации состава изученных базальтов также определяются процессами фракционной кристаллизации их первичных расплавов, при последовательном оседании из них оливина, основного плагиоклаза и клинопирокена остаточный расплав обеднялся Mg, Al и Ca и обогащался Ti, Na, K и Fe. В то же время очевидно, что только процессами фракционной кристаллизации невозможно объяснить различия в составе двух выделенных групп, поскольку при тех же самых значениях MgO в высокотитанистых разностях существенно более высокие концентрации TiO_2 , Na_2O , K_2O и P_2O_5 (см. рис. 2 а, в, г). В высокотитанистых базальтах с ростом концентраций MgO снижаются содержания P_2O_5 (см. рис. 2 г), указывая на фракционирование апатита из их расплавов.

Полученные данные о вещественном составе базальтов горы 51–19 позволяют уточнить ее происхождение. Базальты с близкими петро-геохимическими и изотопными показателями (см. рис. 4) недавно обнаружены нами в относительной близости от этой горы в осевой и гребневой зонах САХ между разломами Максвелл и Чарли Гиббс, при этом среди них также присутствуют как низко-, так и высокотитанистые разновидности. Особенно хорошо совпадают составы пород по уровню концентраций TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и P_2O_5 (см. рис. 2 а, в, г, д) и редких некогерентных элементов (см. рис. 3). Между разломами Максвелл и Чарли Гиббс высоко- и низкотитанистые вулканиты соответственно E-MORB и T-MORB типа слагают крупные вулканические сооружения, в частности, гору Фарадей (см. рис. 1), которые сформировались или формируются как крупные

неовулканические поднятия в осевой зоне спрединга [13]. Статья, посвященная описанию этого сегмента САХ, находится в печати. Около 64–67 млн лет назад таким неовулканическим поднятием могла быть и гора 51–19, палеомагнитные и батиметрические данные, охарактеризованные в статье [3], соответствуют этому заключению. Подобные крупные вулканические сооружения нередко встречаются вдоль всей осевой зоны САХ и связаны они в основном с подъемом микроплюмов обогащенной мантии, в числе причин появления которых являются либо сублатеральные, либо субвертикальные ответвления от близко расположенных крупных плюмов глубинной мантии [14, 15].

Гора 51–19 располагается на широте поднятия Восточный Туле к востоку от него [2], симметрично которому на западном фланге САХ находится поднятие Западное Туле. Это дало основание авторам работы [16] полагать, что 54–46 млн лет назад два поднятия были единой структурой, сформировавшейся в осевой зоне спрединга САХ в результате подосевого поднятия плюма глубинной мантии. По одной из версий образование поднятия Туле связывается с плюмом Милна [16]. Одно из небольших ответвлений этого плюма, локализованное под осевой зоной спрединга, которое возникло раньше, чем образование поднятия Туле, могло быть причиной резкой активизации осевого магматизма, приведшей к возникновению вулканической горы, последующая эволюция которой привела к образованию описанного нами гайота.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-27-00036, в Геологическом институте РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S2686739723601801> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson J.T.* A possible origin of the Hawaiian Islands // *Canadian J. Phys.* 1963. V. 41. P. 863–870.
2. General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO). Ottawa: Canad. Hydrogr. Serv. 2004.
3. *Сколотнев С.Г., Пейве А.А., Иваненко А.Н. и др.* Новые данные о геологическом строении восточного фланга трансформного разлома Чарли Гиббс (Северная Атлантика) // Доклады РАН. Науки о Земле. 2022. Т. 504. № 2. С. 121–126.
4. *Сколотнев С.Г., Пейве А.А., Санфилиппо А. и др.* Геолого-геофизические исследования в Северной Атлантике в 53-м рейсе судна “Академик Сергей Вавилов” // *Океанология*. 2022. Т. 62. № 4. С. 664–666.
5. *Okina O.I., Lyapunov S.M., Dubensky A.S.* Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS // *Microchem. J.* 2018. V. 140. P. 123–128.
6. *Суцневская Н.М., Лейченко Г.Л., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В.* Эволюция плюма Кару-Мод и его влияние на формирование мезозойских магматических провинций в Антарктиде // *Геохимия*. 2022. № 6. С. 503–525.
7. *Sun S.S., Nesbit R.W., Sharaskin A.Ya.* Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts // *EPSL*. 1979. V. 96. P. 119–133.
8. *Ellam R.M.* Lithospheric thickness as a control on basalt geochemistry // *Geology*. 1992. V. 20. P. 153–156.
9. *Hoffman A.W.* Chemical differentiation of the Earth: The relationships between mantle, continental crust, and oceanic crust // *EPSL*. 1991. V. 90. P. 297–314.
10. *Weaver B.L., Wood D.A., Tarney J., et al.* Geochemistry of ocean island basalts from the South Atlantic: Ascension, Bouvet, St. Helena, Gough and Tristan da Cunha // *Geological society special publication*. 1987. № 30. P. 253–267.
11. GEOROC Database (Geochemistry of Rocks of the Oceans and Continents) Version 2023-06-01. 2023. <https://georoc.eu/georoc/>
12. *Hart S.R.* Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies // *EPSL*. 1988. V. 90. № 3. P. 273–296.
13. *Пейве А.А., Соколов С.Ю., Разумовский А.А. и др.* Соотношение магматических и тектонических процессов при формировании океанической коры к югу от разлома Чарли Гиббс (Северная Атлантика) // *Геотектоника*. 2023. № 1. С. 48–74.
14. *Schilling J.G., Thompson G., Kingsley R., et al.* Hotspot-migrating ridge interaction in the South Atlantic // *Nature*. 1985. V. 313. P. 187–191.
15. *Fontignie D., Schilling J.G.* Mantle-plume interactions in the Central North Atlantic: a Nd isotope study of Mid-Atlantic Ridge basalts from 30°N to 50°N // *EPSL*. 1997. V. 146. P. 259–272.
16. *Whitmarsh R.B., Ginzburg A., Searle R.C.* The Structure and Origin of the Azores-Biscay Rise, North-east Atlantic Ocean // *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 1982. V. 70. P. 79–107.

NEW DATA ON THE COMPOSITION OF BASALTS FROM SEAMOUNT NEAR THE EASTERN FLANK OF THE CHARLIE GIBBS FZ (NORTH ATLANTIC)

**S. G. Skolotnev^{a,#}, A. A. Peyve^a, S. A. Dokashenko^a, V. N. Dobrolyubov^a,
O. I. Okina^a, and B. V. Ermolaev^a**

^a*Geological institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: sg_skol@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS K.E. Degtyarev August 10, 2023

Composition of basalts collected from the slopes of a single seamount (guyot) located south of the eastern flank of the Charlie Gibbs FZ in the North Atlantic, was studied. High-titanium and low-titanium groups related respectively to E-MORB and T-MORB oceanic tholeites, were singled out. Basalts of the first group are characterized by higher concentrations of TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Fe₂O₃ and incoherent trace-elements. Basalts of both groups were melted from a mantle substrate of similar composition, which is a mixture of DM and HIMU mantle material and to a lesser extent — EM-2. Their difference in composition is due to the fact that high-titanic melts were formed deeper at a level between the spinel and garnet facies. Basalts similar in petro-geochemical and isotopic parameters were found in the axial zone of the Mid-Atlantic Ridge between the Charlie Gibbs and Maxwell FZ, where they compose large neovolcanic edifices formed with a sharp increase in the intensity of axial magmatism as a result of microplumes rise. Our studies give grounds to believe that the studied seamount was also formed as a large neovolcanic structure 64–67 million years ago under the influence of a microplume, which was branch of the Milne plume of the deep mantle.

Keywords: basalt, petro-geochemical parameters, seamount, isotopic composition of mantle substrate, Charlie Gibbs FZ, North Atlantic

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ ТРАХИТОВ НЕККА ВУЛКАНА ВАН-ТЯНЬ ЧАНБАЙШАНЬСКОГО АРЕАЛА (СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ КИТАЙ) КАК РЕЗУЛЬТАТ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ТОЛЕИТОВОЙ БАЗАЛЬТОВОЙ МАГМЫ

© 2023 г. О. А. Андреева^{1,*}, И. А. Андреева¹, А. И. Усольцева², академик РАН В. В. Ярмолук¹,
Е. В. Ковальчук¹, А. А. Аверин³, J.-Q. Ji⁴, X. Zhou⁴

Поступило 28.08.2023 г.
После доработки 30.08.2023 г.
Принято к публикации 30.08.2023 г.

Изучены толеитовые базальты и трахиты бимодальной ассоциации вулкана Ван-Тянь. Показано, что трахиты формировались при ведущей роли кристаллизационной дифференциации исходной толеитовой магмы. На основе метода изучения включений минералообразующих сред определено, что фенокристы геденбергита трахитов нека вулкана Ван-Тянь кристаллизовались в температурном интервале 1080–1100°C, а фенокристы плагиоклаза — при температурах 1050–1060°C. После термометрических экспериментов с расплавленными включениями в плагиоклазе трахитов в ряде случаев во включениях наблюдались реликты карбонатов и углекислота. Во вкрапленниках трахитов обнаружены водосодержащие железистые глобулы и включения CO₂, содержащие карбонатные фазы. Железистые силикатные глобулы зачастую находятся в сростании с титаномагнетитом и покрыты пленками аморфного углерода. Предложена модель, объясняющая появление водосодержащих железистых глобул и включений углекислоты с реликтами карбонатов в результате силикатно-силикатной и силикатно-карбонатной ликвации, которые были вызваны эволюцией исходного базальтового расплава. При подъеме трахитового расплава к поверхности феррокарбонатная жидкость разлагалась на магнетит, углерод и углекислоту.

Ключевые слова: кайнозойский вулканизм, бимодальный магматизм, трахиты, кристаллизационная дифференциация, силикатно-силикатная жидкостная несмесимость, силикатно-карбонатная жидкостная несмесимость, расплавленные включения, флюидные включения

DOI: 10.31857/S2686739723601850, **EDN:** XOLAKF

ВВЕДЕНИЕ

Проявления внутриплитного вулканизма характеризуются, как правило, трещинными излияниями толеитовых и щелочных базальтовых лав [1–3], образующих плато-базальты, потоки, покровы, а также щитовые вулканы. Иногда излия-

ния толеитовых лав чередуются с извержениями щелочных базальтов, как, например, в случае формирования Гавайских островов [4, 5]. Трахиты и более дифференцированные щелочно-салические породы, находящиеся в ассоциации с толеитовыми базальтами, редки [4, 6–10]. Вопрос об их происхождении до сих пор остается дискуссионным. Их появление объясняется фракционной кристаллизацией щелочных [8, 11], в меньшей степени — толеитовых [6, 12] базальтовых расплавов в приповерхностных магматических камерах, либо процессами мантийно-корового взаимодействия [11, 13].

В этой работе на основе данных изучения включений минералообразующих сред выявлены процессы, приводящие к формированию трахитов нека на северо-восточном склоне вулканической постройки вулкана Ван-Тянь, сложенной, главным образом, толеитовыми базальтами.

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

⁴School of Earth and Space Sciences, Peking University, Peking, China

*E-mail: oandreeva@igem.ru

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВУЛКАНА ВАН-ТЯНЬ

Чанбайшаньский ареал представляет собой крупный вулканический центр в составе позднекайнозойской внутриплитной провинции Центральной и Восточной Азии, сложенной преимущественно продуктами трещинных излияний базальтовых лав повышенной щелочности [3]. Чанбайшаньский ареал выделяется на фоне других вулканических комплексов провинции тем, что он сложен контрастными по составу породами — от базальтов до риолитов, при этом базальты ареала относятся к разным петрохимическим сериям — толеитовой и щелочной [10]. Наиболее ярко эти различия выражены в строении двух рядом расположенных вулканов Чанбайшань (Китай—Северная Корея) и Ван-Тянь (Китай), сформировавшихся с незначительным разрывом во времени в течение последних 4 млн лет (рис. 1). В то время, как продукты вулкана Чанбайшань демонстрируют глубоко дифференцированную серию щелочных пород от трахибазальтов до комендитов и пантеллеритов [7, 14], породы вулкана Ван-Тянь представлены слабо дифференцированными толеитовыми базальтоидами, а также ассоциирующими с ними трахитами и риолитами [7, 9, 10, 15].

Согласно результатам К—Аг-геохронологических исследований [10], история становления вулкана Ван-Тянь включает три главных эпизода: 1) этап Чанбай, характеризующийся трещинными излияниями толеитовых лав (3.82 ± 0.13 – 2.83 ± 0.09 млн лет); 2) этап Ван-Тянь, в течение которого сформировался конус, сложенный потоками толеитовых базальтоидов (2.76 ± 0.09 – 2.67 ± 0.20 млн лет); 3) этап Хонгтоушань, которому соответствует возникновение на склонах вулканического конуса трахит-щелочно-риолитовых экструзий, представленных некками и куполом (2.76 ± 0.07 – 2.69 ± 0.07 млн лет) (рис. 1).

ПЕТРОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Нами изучены разрезы северного, южного и восточного склонов конуса вулкана Ван-Тянь, его некки, сформировавшиеся в течение этапа Хонгтоушань, а также щитовая постройка этапа Чанбай. По составу породы вулкана Ван-Тянь соответствуют базальтам и трахитам. Базальты, слагающие щитовую платформу и конус вулкана, отвечают толеитам и характеризуются высокими концентрациями железа (9.6–15.1 мас. % Fe_2O_3), титана (2.4–3.6 мас. % TiO_2), фосфора (P_2O_5 — до 0.7 мас. %) и низкими концентрациями магния (2.4–4.1 мас. % MgO) при вариациях содержаний SiO_2 48.7–51.2 мас. % [10]. Содержания щелочей в них в сумме варьируют от 4.3 до 5.5 мас. %.

Как было показано [10], толеитовые базальты щита и конуса вулкана Ван-Тянь представляют собой порфировые породы с крупными фенокристами плагиоклаза ($\text{An}_{74.3-79.0}\text{Ab}_{20.0-25.5}\text{Or}_{0.2-1.3}$). Среди минералов основной массы установлены железистый оливин ($\text{Fo} = 43.2$ – 56.4), клинопироксен, представленный титанавгитом ($\#\text{Mg} = 0.64$ – 0.70), ильменит, титаномагнетит и фторапатит [9, 10].

Кислые породы в строении вулкана редки и связаны только с некками и экструзивным куполом Хонгтоушань. Собранная нами коллекция кислых пород представлена трахитами, имеющими широкое поле составов: концентрации ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в них варьируют в интервале 7.5–8.9 мас. % с преобладанием Na_2O над K_2O при диапазоне содержаний SiO_2 61.5–68.5 мас. %. Для трахитов характерны высокие содержания Fe_2O_3 , которые уменьшаются при увеличении кремнекислотности от 9.2 до 5.4 мас. %, так же, как содержания TiO_2 — от 1.3 до 0.4 мас. % и P_2O_5 — от 0.5 до 0.06 мас. % (табл. 1).

Все изученные трахиты вулкана Ван-Тянь имеют схожие петрографические характеристики. Они представляют собой порфировидные породы, содержащие до 35% вкрапленников плагиоклаза, субфенокристов оливина ($\text{Fo} = 20.1$ – 25.9) и клинопироксена, представленного геденбергитом. Вкрапленники плагиоклаза характеризуются, как правило, средним составом ($\text{An}_{44.2-49.8}\text{Ab}_{45.8-51.0}\text{Or}_{3.7-4.8}$). При этом зональность в зернах плагиоклаза отсутствует. Часто субфенокристы оливина ($\text{Fo} = 20.1$ – 25.9) и геденбергита образуют минеральные сегрегации с рудными минералами, апатитом и железистым силикатным стеклом, для которого характерно до 25–30 мас. % FeO , 4–5 мас. % MgO , до 1.5–2 мас. % CaO , до 4 мас. % Al_2O_3 и не более 0.5 мас. % ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) при содержании SiO_2 42–45 мас. % (табл. 2). Основная масса трахитов сложена микролитами плагиоклаза и полевого шпата, кварцем, апатитом, ильменитом, титаномагнетитом и пирротинном, а также стеклом трахитового состава. Стекло основной массы имеет трахитовый состав и характеризуется высокими концентрациями щелочей, в сумме достигающими 11–12 мас. %, FeO — до 3.6 мас. %, TiO_2 — до 0.2 мас. % при содержании Al_2O_3 15–16 мас. % и SiO_2 66–68 мас. %.

В геохимическом отношении толеитовые базальты представляют собой слабодифференцированную группу пород со схожими спектрами распределения элементов-примесей (табл. 1, рис. 2). Для них характерны низкие содержания РЗЭ с некоторым преобладанием легких редкоземельных элементов над тяжелыми ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 7$ – 9). Для всех толеитовых базальтоидов фиксируется слабо проявленная положительная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1$ – 1.1). Они обогащены Ва (до 570 ppm),

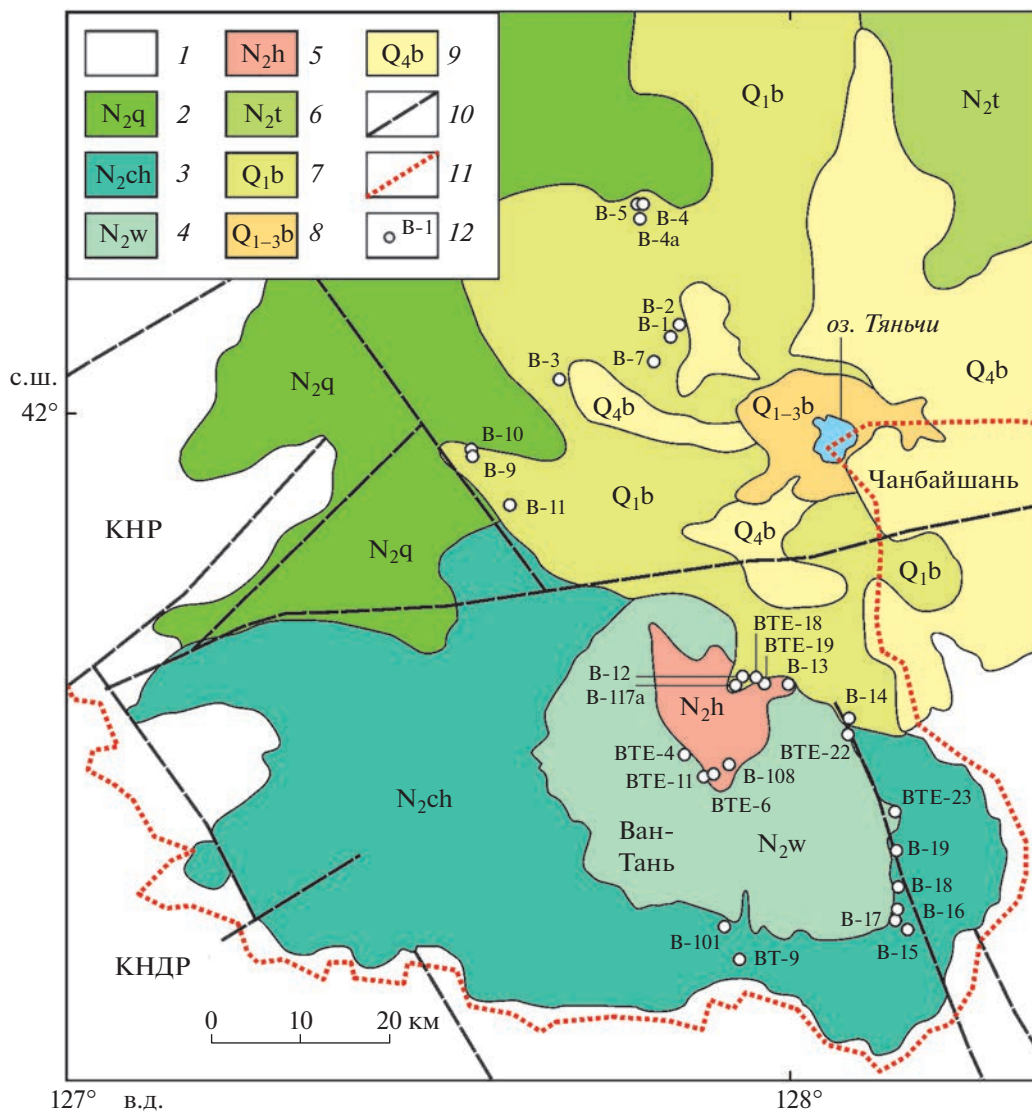


Рис. 1. Геологическая схема строения вулканов Ван-Тянь и Чанбайшань Чанбайшаньского ареала [12]: 1 – вмещающие породы; 2 – плато-базальты ареала Чанбайшань, этап Куанянь (4.50–4.00 млн лет); 3 – толеитовые базальты щитовой постройки вулкана Ван-Тянь, этап Чанбай (3.82–2.83 млн лет); 4 – толеитовые базальты конуса вулкана Ван-Тянь, этап Ван-Тянь (2.76–2.67 млн лет); 5 – купол и некки вулкана Ван-Тянь, этап Хонгтоушань (2.76–2.69 млн лет); 6 – щелочные базальтоиды щитовой постройки вулкана Чанбайшань, этап Тоудао (2.77–1.99 млн лет); 7 – щелочные базальтоиды щитовой постройки вулкана Чанбайшань, этап Байшань (1.64–1.11 млн лет); 8 – трахиты, комендоты и пантеллериты конуса вулкана Чанбайшань, этап Байтоушань (1.12–0.81 млн лет); 9 – игнимбриты, пемзы и пеплы кальдеры вулкана Чанбайшань, этапы Биньчань-Байюфень-Байгуамяо (7854–825 лет до н.э.); 10 – разломы; 11 – государственная граница; 12 – точки отбора образцов и их номера.

Pb и обеднены U (рис. 2). В целом характер распределения элементов-примесей сопоставим с таковым для базальтов океанических островов (рис. 2), отличаясь от последнего повышенными концентрациями Ba (до 570 ppm) и Pb (до 9 ppm), а также пониженными содержаниями Th, U, Nb и Ta (рис. 2, табл. 1).

Трахиты некков имеют согласованные спектры распределения элементов-примесей, которые по сравнению с базальтами характеризуются более высокими содержаниями большинства не-

совместимых элементов (табл. 1, рис. 2). Для них характерна слабо проявленная отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.7–0.9$) и ярко выраженный Sr-минимум. Все они обогащены редкоземельными элементами, с преобладанием легких над тяжелыми ($(La/Yb)_N = 6–8$).

ВКЛЮЧЕНИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД ВО ВКРАПЛЕННИКАХ ТРАХИТОВ

Флюидные и расплавные включения. В плагиоклазе трахитов (обр. В-13) нами выявлены газо-

Таблица 1. Химический (мас. %) и микроэлементный (ppm) состав представительных пород вулканов Ван-Тянь

Компонент	Вулкан Ван-Тянь							
	1		2		3			
	В-15	В-19	ВТЕ-11	ВТЕ-22	В-13	В-108	ВТЕ-6	ВТЕ-19
SiO ₂	48.66	48.66	50.88	48.92	64.49	68.47	62.26	64.03
TiO ₂	3.30	2.44	3.59	3.56	0.90	0.41	1.21	0.88
Al ₂ O ₃	15.80	18.51	13.09	14.66	14.06	13.88	14.06	13.90
Fe ₂ O ₃	13.14	9.62	15.13	14.49	6.77	5.44	8.14	7.29
MnO	0.17	0.13	0.180	0.174	0.12	0.101	0.129	0.110
MgO	2.74	2.98	3.57	3.80	0.58	0.07	1.02	0.59
CaO	8.17	9.62	7.09	8.07	2.40	1.24	3.15	2.31
Na ₂ O	3.68	3.17	3.38	3.51	4.48	4.53	4.61	4.50
K ₂ O	1.54	1.09	1.83	1.33	3.86	4.71	3.40	3.79
P ₂ O ₅	0.71	0.36	0.63	0.66	0.22	0.06	0.41	0.24
Сумма	97.91	96.58	99.37	99.17	97.88	98.91	98.39	97.64
ППП	1.26	2.66	0.34	0.55	1.27	0.69	1.27	2.03
Na ₂ O + K ₂ O	5.22	4.26	5.21	4.84	8.34	9.24	8.01	8.29
V	168	154	197	191	3.7	3.0	16.9	3.2
Cr	27.0	38.8	6.1	6.9	5.9	15.0	5.0	6.9
Co	31.9	30.7	34.3	33.6	3.1	1.1	7.1	3.9
Ni	19.4	42.2	5.8	13.5	1.6	4.9	4.7	5.3
Cu	27.7	18.1	57.1	53.6	5.0	18.6	49.6	23.3
Zn	124	84.4	147	148	137	116	134	131
Ga	22.2	20.4	23.1	22.7	24.1	25.6	22.7	26.0
Rb	28.4	16.5	30.8	13.2	70.5	121.7	65.3	79.6
Sr	545	650	399	451	224	130	278	239
Y	35.4	18.9	30.1	30.5	48.0	60.3	38.7	47.4
Zr	206	151	222	204	537	575	398	484
Nb	22.3	16.8	23.6	22.9	46.9	62.6	39.0	48.2
Cs	0.3	0.2	0.3	0.2	0.9	2.6	0.7	0.7
Ba	546	359	479	508	1033	1312	822	939
La	27.2	15.9	26.2	25.2	39.9	61	41.9	47.9
Ce	64.8	38.2	53.0	57.0	90.5	125	86.3	97.9
Pr	9.0	4.9	7.7	7.7	12.2	16	10.6	12.5
Nd	43.0	22.6	33.0	36.0	53.5	65	45.7	53.1
Sm	10.5	5.6	7.9	10.0	12.7	15	11.8	13.7
Eu	3.7	2.0	2.8	3.2	3.3	3.7	3.3	3.2
Gd	10.3	5.5	8.0	9.0	12.4	13.5	10.0	11.7
Tb	1.4	0.8	1.1	1.2	1.9	2.1	1.4	1.7
Dy	7.3	4.1	6.2	6.7	10.3	12.3	8.1	10.3
Ho	1.3	0.7	1.1	1.3	1.9	2.2	1.5	1.8
Er	3.4	1.9	2.9	3.0	5.4	5.8	4.2	5.0
Tm	0.4	0.2	0.4	0.4	0.7	0.8	0.6	0.7
Yb	2.5	1.4	2.3	2.4	4.5	5.1	3.5	4.3
Lu	0.3	0.2	0.3	0.4	0.7	0.7	0.4	0.6
Hf	5.7	4.1	5.6	5.5	15.2	14.2	10.4	12.1
Ta	1.5	1.1	1.4	1.5	3.1	3.7	2.1	2.7
Pb	4.9	3.5	4.2	6.9	13.1	16.8	9.9	13.5
Th	2.4	1.7	2.6	2.5	7.8	10.4	6.1	7.7
U	0.5	0.3	0.5	0.4	1.4	2.2	1.2	1.4

Fe₂O₃ – железо общее. 1 – толеитовые базальты щитовой постройки вулкана Ван-Тянь (этап Чанбай); 2 – толеитовые базальты конуса вулкана Ван-Тянь (этап Ван-Тянь); 3 – трахиты некков вулкана Ван-Тянь (этап Хонгтоушань) ППП – потери при прокаливании.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) стекол гомогенизированных расплавных включений и водосодержащих железистых глобул в плагиоклазе трахита вулкана Ван-Тянь

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	64.80	67.45	65.94	64.39	66.93	66.00	63.85	42.75	59.09
TiO ₂	0.71	0.76	0.63	0.96	0.63	0.63	0.74	0.94	0.07
Al ₂ O ₃	16.57	15.51	15.22	15.82	15.67	14.02	14.41	5.31	24.89
FeO	5.99	5.42	4.46	5.83	3.98	6.05	7.03	28.05	0.42
MnO	0.15	0.14	0.07	0.18	0.13	0.16	0.20	0.88	0.02
MgO	0.85	0.54	0.32	0.45	0.25	0.44	0.48	2.23	0.04
CaO	2.82	2.50	2.68	3.38	2.73	2.11	2.50	4.62	7.37
Na ₂ O	4.65	4.22	4.24	4.10	4.11	3.86	4.22	0.28	7.09
K ₂ O	3.19	3.67	3.66	2.91	3.48	3.76	3.59	0.98	0.76
P ₂ O ₅	0.12	0.22	0.09	0.29	0.11	0.07	0.12	0.08	—
SO ₃	<по	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<по	0.02	—
ZrO ₂	0.05	0.05	<по	0.11	0.03	0.02	0.10	0.07	—
Cl	0.01	0.02	0.02	0.06	0.05	0.03	0.03	0.04	—
F	0.05	<по	<по	0.19	0.06	0.04	0.14	0.24	—
Ce ₂ O ₃	0.08	0.06	0.11	0.07	0.03	0.05	0.06	0.07	—
Сумма	100.02	100.55	97.45	98.66	98.15	97.21	97.40	86.45	99.74

FeO — железо общее. Прочерк — содержание не определяли. <по — ниже предела обнаружения. 1–7 — стекла гомогенизированных расплавных включений; 8 — водосодержащая железистая глобула; 9 — плагиоклаз-хозяин.

вые включения углекислоты (рис. 3 а). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [17] в них установлены твердые фазы, отвечающие карбонату (рис. 4).

Расплавные включения, обнаруженные в геденбергите и плагиоклазе трахитов, располагают-

ся азонально и имеют округлую или эллипсоидную форму и размеры от 10 до 50 мкм. Для изучения выбирались наиболее представительные включения размером от 20 мкм. Включения в клинопироксене стекловатые и содержат стекло, кайму и рудные минералы (ильменит, титаномагнетит, пирротин). Включения в плагиоклазе ча-

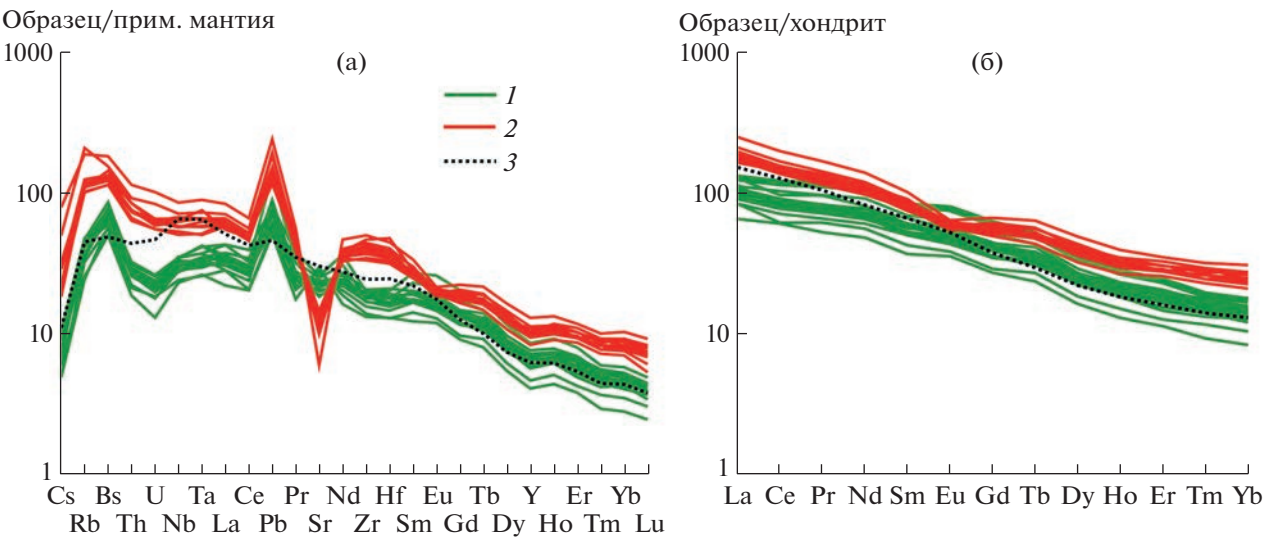


Рис. 2. Спектры распределения содержаний редких и редкоземельных элементов в породах вулкана Ван-Тянь. 1 — толеитовые базальты щитовой постройки и конуса вулкана Ван-Тянь; 2 — трахиты вулкана Ван-Тянь; 3 — базальты ОИВ-типа. Нормирование относительно примитивной мантии и хондрита по [16].

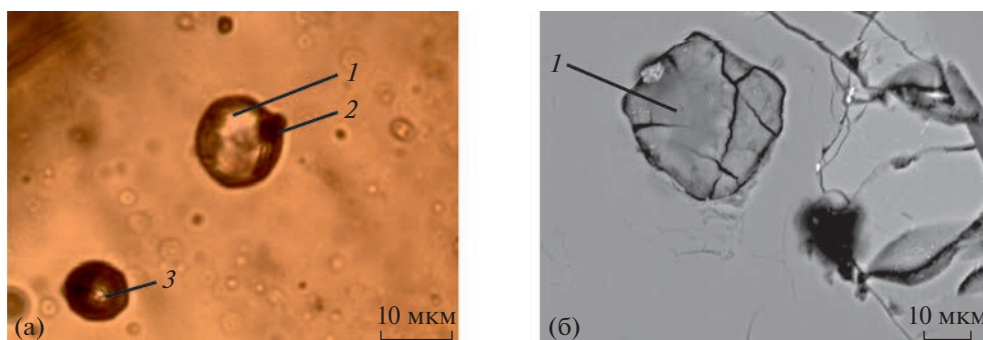


Рис. 3. Флюидные включения и глобулы водосодержащего железистого стекла в плагиоклазе трахита вулкана Ван-Тянь: (а) в проходящем свете без анализатора; (б) в отраженных электронах. 1 – водосодержащее железистое стекло; 2 – аморфный углерод; 3 – включение CO_2 .

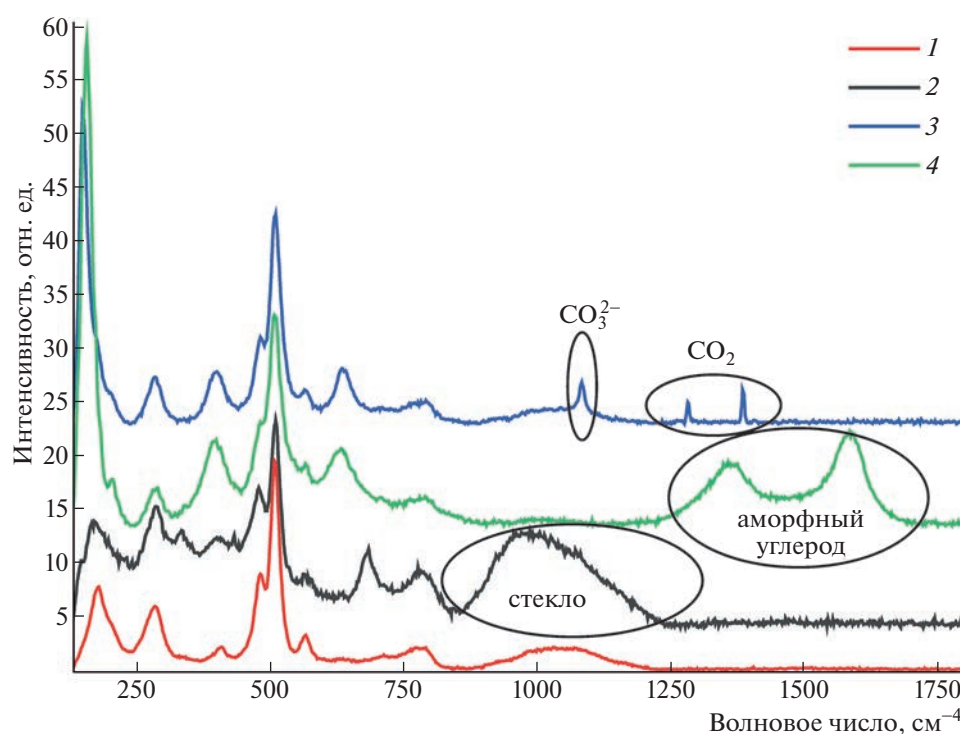


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния плагиоклаза-хозяина, фаз во флюидных включениях и в водосодержащих железистых глобулах, а также стекло расплавных включений. 1 – плагиоклаз-хозяин; 2 – стекло расплавного включения; 3 – аморфный углерод в глобулах водосодержащего железистого стекла; 4 – флюидное включение CO_2 с реликтами карбоната.

стично раскристаллизованы и состоят из плагиоклазовой каймы и тонкозернистого агрегата, представляющего собой смесь кристаллов клинопироксена, плагиоклаза, титаномagnetита и ильменита.

Термометрические эксперименты с расплавленными включениями в геденбергите и плагиоклазе показали, что полная гомогенизация включений в геденбергите происходит при $1080\text{--}1100^\circ\text{C}$, а в плагиоклазе – при $1050\text{--}1060^\circ\text{C}$ (рис. 5 а, б).

Следует отметить, что расплавные включения в плагиоклазе гомогенизовались не всегда. Часто они взрывались, а в ряде случаев после закалки включения содержали стекло, кристаллическую фазу и газовый пузырек (рис. 5 в). По результатам исследования гретых расплавных включений методом КР-спектроскопии (рис. 4) было установлено, что расплавные включения после термометрического эксперимента зачастую содержат твердую фазу, в которой фиксируется пузырек CO_2 (рис. 4). Сама твердая фаза отвечает

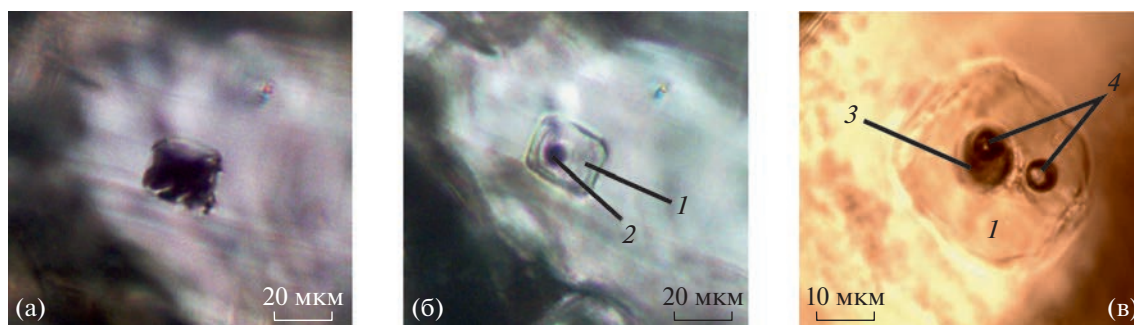


Рис. 5. Расплавные включения в плагиоклазе трахита, в проходящем свете без анализатора: (а) — при температуре 20°C, (б, в) — при температуре 1050°C. 1 — стекло расплавного включения; 2 — газовый пузырек; 3 — карбонат; 4 — CO₂.

иону CO₃²⁻ с характеристическим пиком ~1077 см⁻¹ (рис. 4).

Стекла гомогенизированных расплавных включений в плагиоклазе соответствуют по составу изученным трахитам и характеризуются высокими концентрациями FeO — до 6.0 мас. %, TiO₂ — до 1.0 мас. % и щелочей, в сумме достигающих 7.0–8.0 мас. %, при содержании SiO₂ 64–67 мас. % (табл. 2).

Глобулы, стекла и кристаллические включения в минералах трахитов. В фенокристаллах геденбергита и плагиоклаза трахитов обнаружены кристаллические включения, представленные апатитом, ильменитом и титаномагнетитом. Также в минералах трахитов (в геденбергите, плагиоклазе и апатите) выявлены различные глобулы: сульфидные, представленные пирротинном, и силикатные, которые соответствуют железистому водосодержащему стеклу (рис. 3 а, б, табл. 2). Железистое стекло зачастую находится в сростании с титаномагнетитом и аморфным углеродом. Кроме того, аморфный углерод часто образует пленки на железистом силикатном стекле.

Железистые силикатные глобулы так же, как и железистое силикатное стекло, обнаруженное в минеральных сегрегациях основной массы пород, содержат до 30 мас. % FeO, до 5 мас. % MgO, до 2 мас. % CaO, до 4 мас. % Al₂O₃ и не более 0.5 мас. % (Na₂O + K₂O) при содержании SiO₂ 43–45 мас. % (табл. 2). Судя по дефициту суммы, железистые стекла содержат до 10–15 мас. % H₂O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ проведенных петролого-геохимических исследований пород и данных изучения включений минералообразующих сред в фенокристаллах трахитов вулкана Ван-Тянь позволили выявить следующие закономерности.

Геохимические исследования. На спайдер-диаграммах (рис. 2) видно, что характер распределения элементов-примесей в толеитовых базальтах

вулкана Ван-Тянь сопоставим с таковым для базальтов ОИВ-типа, отличаясь от последнего повышенными концентрациями Ba и Pb, а также несколько пониженными содержаниями ряда редких элементов, таких как Th, U, Nb и Ta. Эти их характеристики указывают на участие в формировании расплавов метасоматизированной литосферной мантии [10]. В ряду пород от базальтов к трахитам происходит обогащение последних практически всеми несовместимыми элементами. Исключение составляют Eu и Sr, что связывается с фракционированием плагиоклаза. Увеличение концентраций Ba и Rb при переходе от базальтов к трахитам указывает на то, что на момент формирования трахитов не кристаллизовался калиевый полевой шпат, поэтому Ba и Rb ведут себя так же, как и другие несовместимые элементы, накапливаясь в расплаве.

Для оценки роли кристаллизационной дифференциации при эволюции расплавов вулкана Ван-Тянь нами использовались содержания такого несовместимого элемента, как Nb, чей коэффициент распределения между кристаллическими фазами и расплавом стремится к нулю. На вариационных диаграммах (рис. 6) видно, что концентрации Zr, Ta, Th, а также практически всех РЗЭ в породах находятся в прямой корреляционной зависимости от Nb. Такое поведение элементов-примесей свидетельствует о доминирующей роли процесса кристаллизационной дифференциации при формировании всего спектра пород вулкана Ван-Тянь — от базальтов до трахитов.

Изучение включений минералообразующих сред. Присутствие в плагиоклазе включений углекислоты, в которых методом КР-спектроскопии установлены фазы, содержащие ионы CO₃²⁻ (рис. 4), указывает на то, что в системе присутствует карбонат. Ранее нами было описано присутствие феррокарбонатов в толеитовых базальтах вулкана Ван-Тянь [18], которые кристаллизовались из несовместимого с силикатным феррокарбонатного расплава. Феррокарбонатный расплав образовывал-

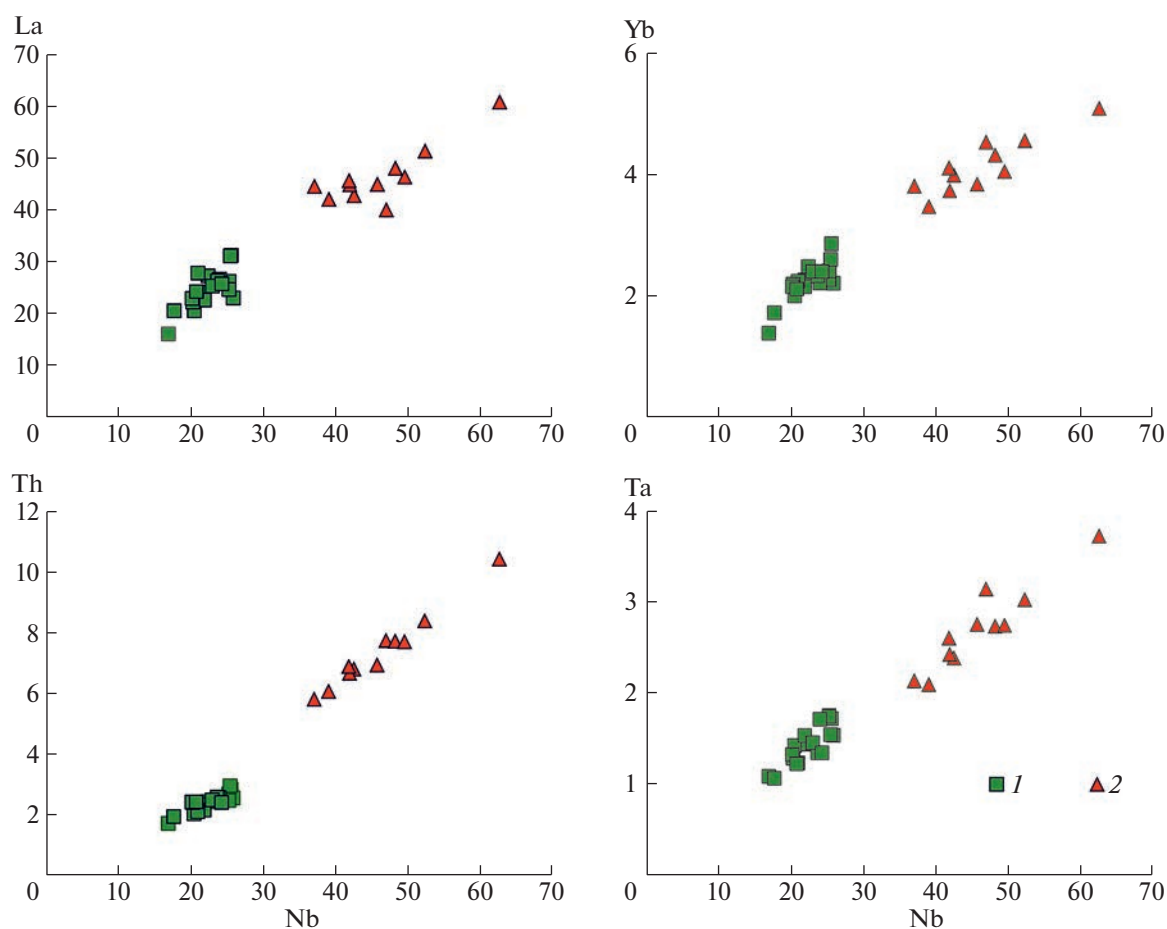
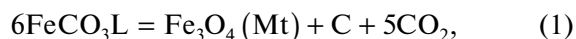


Рис. 6. Вариационные диаграммы содержаний различных микроэлементов (ppm) относительно концентраций Nb в породах вулкана Ван-Тянь. 1 – толеитовые базальты щита и конуса; 2 – трахиты.

ся в результате реакции поднимающихся к поверхности базальтовых магм с вмещающими мраморами [18]. Имеющиеся в трахитах реликты карбонатного вещества, скорее всего, унаследованы от исходного базальтового расплава, содержащего несмешиваемую с ним феррокарбонатную жидкость. Вероятно, внедрявшийся с базальтовой магмой феррокарбонатный расплав разлагался в приповерхностной камере согласно реакции:



где FeCO_3L – феррокарбонатный расплав, Mt – магнетит, с образованием магнетита, углерода и углекислоты [19].

Помимо реликтов карбоната, выявленных в газовых включениях CO_2 , о процессе разложения феррокарбонатного расплава свидетельствуют находящиеся в ассоциации с включениями углекислоты магнетит и пленки аморфного углерода, установленные на железистых силикатных глобулах (рис. 3 а, 4). Кроме того, в расплавных включениях в плагиоклазе трахитов после термометрических экспериментов в ряде случаев фиксировались реликты карбонатов, аморфный углерод и

углекислота (рис. 5 в), что также указывает на частичное разложение карбоната.

Обнаруженные в минералах трахитов железистые силикатные стекла (рис. 3, табл. 2) имеют схожий состав с таковыми, установленными нами ранее в качестве глобул во включениях в плагиоклазе и в основной массе базальтов щитовой постройки вулкана Ван-Тянь [9]. Высокие содержания воды (10–15 мас. %) в железистом силикатном стекле в минералах трахитов сопоставимы с таковыми в водосодержащих железистых стеклах в толеитовых базальтах вулкана Ван-Тянь [9]. Как было показано [9], присутствие железистых и кислых силикатных стекол в интерстициальном пространстве основной массы, а также в расплавных включениях в плагиоклазе базальтов свидетельствует о протекании процесса силикатно-силикатной жидкостной несмешиваемости на завершающих стадиях кристаллизации этих пород. Расслоение на две несмешивающиеся силикатные жидкости происходит при дифференциации ферробазальтовых магм по феннеровскому типу, как для закрытых по кислороду систем (массивы Скаергаард, Септ-Иль и др.), так и для открытых

(траптовые провинции Сибири и Индии, вулканические комплексы Эль Лако, Ван-Тянь и др.), когда концентрации FeO в расплавах достигают 15–18 мас. % [2, 9, 20]. В частности, такой механизм был реализован при формировании щитовых базальтов вулкана Ван-Тянь. Судя по всему, в процессе кристаллизационной дифференциации базальтовых магм образующиеся трахитовые расплавы наследовали не только проявления силикатно-карбонатной, но и силикатно-силикатной несмешиваемости.

Образование трахитов с установленными характеристиками мы рассматриваем в рамках следующей модели. В приповерхностную магматическую камеру внедрялся базальтовый расплав, сопровождаемый небольшими порциями феррокарбонатного расплава, который образовался при реакционном взаимодействии силикатного расплава с карбонатной средой рамы. В результате кристаллизационной дифференциации по фенне-ровскому тренду базальтовый расплав расслаивался на две несмешивающиеся силикатные жидкости — кислую и железистую. Часть такой магмы, изливалась на поверхность, формируя щитовые базальты вулкана Ван-Тянь [9]. Оставшийся в магматической камере расплав продолжал дифференцироваться, изменяя характер тренда в результате кристаллизации магнетита и таких железосодержащих силикатов, как клинопироксен и фаялит. В результате кристаллизационной дифференциации в приповерхностной камере образовывался трахитовый расплав, унаследовавший от исходной толеитовой базальтовой магмы несмешиваемые феррокарбонатную и водосодержащую ферробазальтовую жидкости. При подъеме такого гибридного расплава к поверхности при снижении температуры и давления феррокарбонатная жидкость разлагалась на магнетит, углерод и уголекислоту.

ВЫВОДЫ

1. На основе метода изучения расплавных включений определено, что геденбергит и плагиоклаз трахитов вулкана Ван-Тянь кристаллизовались в приповерхностной магматической камере при температурах 1080–1100 и 1050–1060°C, соответственно, из трахитового расплава. В расплавных включениях в плагиоклазе после термометрических экспериментов были определены уголекислота, аморфный углерод и ионы CO_3^{2-} . В фенокристаллах трахитов были обнаружены водосодержащие железистые глобулы, а также включения CO_2 , содержащие реликты карбонатов.

2. Результаты геохимического исследования пород вулкана Ван-Тянь показали, что весь спектр изученных вулканитов — от толеитовых базальтов до трахитов — формировался при доминирующей роли кристаллизационной дифференциации.

3. Показано, что образующийся при дифференциации трахитовый расплав наследовал от исходной базальтовой магмы существовавшие в ней несмешиваемые с силикатными феррокарбонатную и водосодержащую железистую жидкости. При подъеме такого гибридного расплава к поверхности при снижении температуры и давления феррокарбонатная жидкость разлагалась на магнетит, углерод и уголекислоту.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания FMMN-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muir I.D., Tilley C.E. // American Journ of Science. 1963. V. 261. P. 111–128.
2. Рябов В.В. Новосибирск: Наука СО РАН, 1989. 224 с.
3. Ярмолюк В.В., Кудряшова Е.А., Козловский А.М. и др. Позднекайнозойская вулканическая провинция Центральной и Восточной Азии // Петрология. 2011. Т. 11. № 4. С. 341–362.
4. Macdonald G.A., Katsura T. // J. Petrol. 1964. V. 5. № 1. P. 82–13.
5. Chen C.-Y., Frey F.A., Garcia M.O., et al. // Contrib Mineral Petrol. 1991. V. 106. P. 183–200.
6. Carmichael I.S.E. // J. Petrol. 1964. V. 5. P. 435–460.
7. Fan Q., Liu R., Li D., Li Q. // Chinese Sci. Bull. 1999. V. 44. № 7. P. 660–663.
8. Cousens B.L., Clague D.A., Sharp W.D. // Geochemistry, Geophys. Geosystems. 2003. V. 4. № 9. P. 1–27.
9. Андреева О.А., Андреева И.А., Ярмолюк В.В. и др. // Петрология. 2020. Т. 28. № 4. С. 393–412.
10. Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Саватенков В.М. и др. // Докл. РАН. Науки о Земле. 2022. Т. 506. № 1. С. 50–59.
11. Перетяжко И.С., Савина Е.А. // ДАН. 2014. Т. 457. № 6. С. 704–709.
12. Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. // Rev. Mineral. Geochem. 1987. № 17. P. 467–499.
13. Козловский А.М., Ярмолюк В.В., Коваленко В.И. и др. // Петрология. 2007. Т. 15. № 3. С. 257–282.
14. Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Андреева И.А. и др. // Петрология. 2018. Т. 26. № 5. С. 535–566.
15. Tang H., Kong T., Wu Ch., et al. // Acta Geologica Sinica. 2017. V. 91. № 5. P. 1717–1732.
16. Sun S.-S., McDonough W.F. Eds. A.D. Saunders and M.J. Norry. Geol. Soc. London. Spec. Publ. 1989. P. 313–345.
17. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. // J. of Geochem. Explor. 2012. V. 112. P. 1–20.
18. Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Андреева И.А. и др. // Материалы XII международной Школы по наукам о Земле им. проф. Л. Л. Перчука (ISES-2022). 2022. С. 13.
19. Kang N., Schmidt M.W., Poli S., et al. // Chem. Geol. 2015. V. 400. P. 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.005>
20. Charlier B., Namur O., Toplis M.J., et al. // Geology. 2011 V. 39 P. 907–910.

FORMATION OF TRACHYTES FROM WANGTIAN'E VOLCANIC NECK OF THE CHANGBAISHAN AREA (NORTHEAST CHINA) AS A RESULT OF THOLEIITIC MAGMA CRYSTAL FRACTIONATION

O. A. Andreeva^{a, #}, I. A. Andreeva^a, A. I. Usoltseva^b, Academician of the RAS V. V. Yarmolyuk^a, E. V. Kovalchuk^a, A. A. Averin^c, J.-Q. Ji^d, and X. Zhou^d

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^c*Frumkin Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation*

^d*School of Earth and Space Sciences Peking University, Beijing, China*

[#]*E-mail: oandreeva@igem.ru*

Tholeiitic basalts and trachytes of Wangtian'e bimodal association are studied. It is shown that trachytes were formed under the leading role of crystal fractionation of the initial tholeiitic magma. Based on the method of melt and fluid inclusion studies, it was determined that hedenbergite phenocrysts from Wangtian'e volcanic neck crystallized in the temperature range of 1080–1100°C, and plagioclase phenocrysts crystallized at temperatures of 1050–1060°C. After thermometric experiments with melt inclusions in plagioclase from trachytes, in some cases relics of carbonates and carbon dioxide were observed in the inclusions. Trachyte phenocrysts contain hydrous Fe-rich silicate globules and CO₂ inclusions containing carbonate phases. Fe-rich silicate globules are often intergrown with titanomagnetite and covered with films of amorphous carbon. A model the appearance of hydrous Fe-rich globules and CO₂ inclusions with carbonate relics is proposed. It results due to the silicate-silicate and silicate-carbonate liquid immiscibility processes, that are caused by the evolution of the initial basaltic melt. As the trachyte melt has been risen to the surface, the ferrocarbonate liquid decomposed into magnetite, carbon, and carbon dioxide.

Keywords: Cenozoic volcanism, bimodal magmatism, trachytes, crystal fractionation, silicate-silicate liquid immiscibility, silicate-carbonate liquid immiscibility, melt inclusions, fluid inclusions

553.411.071

ПРИЗНАКИ ПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В РУДАХ СВЕТЛИНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ УРАЛ, РОССИЯ

© 2023 г. О. В. Викентьева^{1,*}, академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 30.08.2023 г.

После доработки 10.09.2023 г.

Принято к публикации 12.09.2023 г.

Для крупного Светлинского золоторудного месторождения (Южный Урал) приводятся признаки частичного плавления минералов и возможного участия полиметаллических расплавов в концентрировании и перераспределении золота и других металлов. Обнаружение в рудах минералов висмута и сурьмы, среди которых есть новые для месторождения минералы золота (пампалоит, монтбрейит и ауристобит), специфические минеральные сростания (полиминеральные Sb–Bi–Pb–Te–Ag–Au каплевидные включения), обогащение ранних сульфидов халькофильными элементами с низкой температурой плавления (LMCE), высокие температуры образования рудных ассоциаций (до 400°C), а также проявленный на месторождении метаморфизм амфиболитовой фации указывают на возможность образования таких расплавов. Полиметаллические расплавы на месторождении могли образоваться и при частичном плавлении ранних сульфидов, и непосредственно из гидротермальных флюидов. К признакам плавления так же отнесены симплектиты калаверита и самородного золота в краевых частях крупного зерна монтбрейита.

Ключевые слова: Светлинское месторождение, золото, полиметаллические расплавы

DOI: 10.31857/S2686739723602016, **EDN:** BLPCSF

В настоящее время имеются доказательства участия полиметаллических расплавов не только в образовании обедненных флюидами высокометаморфизованных сульфидных месторождений, но также и в гидротермальных месторождениях (например, [1–5] и др.). Полиметаллические расплавы, содержащие халькофильные элементы с низкой температурой плавления (Ag, As, Au, Bi, Hg, Sb, Se, Sn, Tl, Te, Pb; LMCE по [2]), могут образоваться в результате частичного плавления ранее отложенной руды [6] или образоваться непосредственно из гидротермальных флюидов [7]. Такие расплавы обладают способностью поглощать Au из флюида, не требуя его насыщения (Au–Bi расплавы, [7]; Au–Bi–Te расплавы, [8]). Чаще всего расплавы висмута (модель LBCM “Liquid Bismuth Collector Model”, [9]) рассматриваются как “поглотители” для Au из недонасыщенных растворов (например, [10]). В последние годы появляются свидетельства участия других элементов в обогащении полиметаллических расплавов (например, Pb–Bi и Pb расплавы [11]; Au–Ag–Te расплавы [12]) и эффективном поглоще-

нии этими расплавами микроэлементов, в частности Au, из гидротермальных флюидов. Полиметаллические расплавы обладают высокой подвижностью из-за низкой вязкости, близкой к вязкости воды, что позволяет им легко мигрировать и концентрироваться в благоприятных структурах. Образование полиметаллических расплавов может приводить к локальной концентрации LMCE в рудах, что может отразиться на минералогии как редких, так и основных компонентов руд. Это важно как для экономической оценки месторождения, так и для оценки экологических рисков для окружающей среды при их разработке.

Особенностью полиметаллических расплавов, в отличие от силикатных, является то, что они при застывании образуют сложные сростания минералов, которые имеют тенденцию восстанавливать равновесие при очень низких температурах [2]. По этой причине свидетельства существования полиметаллического расплава обычно отсутствуют или слабо проявлены.

Светлинское золоторудное месторождение является примером крупного полигенного и полихронного месторождения [13]. Источники металлов, механизмы их концентрирования и перераспределения в рудах месторождения дискуссионны и, вероятно, множественны. Обнаружение нами в

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ovikenteva@rambler.ru

рудах минералов висмута и сурьмы, специфические минеральные сростания, высокие температуры образования рудных ассоциаций, а также сопряжение продуктивной минерализации с внедрением синорогенных гранитоидов и метаморфизмом амфиболитовой фации, позволило нам предположить возможное участие полиметаллических расплавов в концентрировании и перераспределении золота и других компонентов при образовании руд этого месторождения.

Светлинское золоторудное месторождение (54°17' с.ш., 60°25' в.д.) находится в Челябинской области в 40 км от г. Пласт (Южный Урал). Месторождение входит в число 15 крупнейших месторождений золота России: запасы золота оцениваются в 164 т при среднем содержании 1.44 г/т [14], а суммарные запасы, с учетом отработанных за 30 лет (с 1992 г.) — около 210 т. Месторождение расположено в Восточно-Уральской мегазоне в зоне сочленения Кочкарского антиклинория с Арамилско-Сухтелинским синклинием. Нетрадиционные для Урала прожилково-вкрапленные золото-сульфидно-теллуридные руды концентрируются в глубоко метаморфизованных (до амфиболитовой фации) вулканогенно-осадочных и терригенных породах, залегающих в надинтрузивной зоне гранитоидного плутона [13, 15]. На месторождении выделяется два типа минерализации. Первый тип представлен вкрапленностью пирит-пирротинового состава во вмещающих породах; второй — системой сульфидно-кварцевых жил и прожилков, наложенных на зоны вкрапленной минерализации. Самородное золото в сульфидно-кварцевых жилах часто ассоциирует с теллуридами золота и серебра и имеет пробность 620–965. На месторождении выделено 3 стадии минералообразования: (1) кварц-пирит-пирротиновая с редкими халькопиритом, блеклой рудой, галенитом и самородным золотом; (2) кварц-пиритовая с шеелитом и (3) золото-теллуридная (главная продуктивная) с несколькими минеральными ассоциациями сульфидов, сульфосолей и теллуридов, разделенных локальными тектоническими событиями. Теллуриды обычно приурочены к трещинам в жильном кварце, образуя самостоятельные сростания, реже выделения в пирите, халькопирите, тетраэдрите. К наиболее ранним относятся мелонит, фробергит, алтаит в составе сфалерит-халькопирит-теллуридного парагенезиса. Далее следуют теллурантимон, теллуриды золота, петцит, их сменяют цумоит-гессит и гессит в составе халькопирит-тетраэдритового парагенезиса. Исследования флюидных включений в кварце разных генераций показали, что минерализация на Светлинском месторождении формировалась в широком диапазоне температур и давлений (200–400°C и 1–4 кбар). Температура минералообразования не снижалась от ранней к поздней стадии, но было зафиксировано сниже-

ние температуры внутри каждой стадии (1 — 315–286°C, 2 — 345–195°C, 3 — 405–295°C, [15]). Ранее также указывалось, что продуктивная минерализация образовалась в высокотемпературных условиях [13]. На месторождении проявлено два этапа метаморфизма: ранний, зеленосланцевой фации, и поздний, прогрессивная ветвь которого отвечает гранат-роговообманковой, а регрессивная — биотитовой и хлоритовой субфациям амфиболитовой фации. Максимальная температура прогрессивной стадии составляла ~660°C [13], приближаясь к верхнему температурному пределу амфиболитовой фации.

Детальные минераграфические исследования руд месторождения с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), дифракции отраженных электронов (ДОЭ) обнаружили новые минералы формы сурьмы и висмута, не описанные ранее в рудах месторождения: ульманнит NiSbS , нисбит NiSb_2 , бурнонит PbCuSbS_3 , робинсонит $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$, теллурантимон Sb_2Te_3 , монбрейит $(\text{Au,Ag,Sb,Bi,Pb})_{23}(\text{Te,Sb,Bi,Pb})_{38}$, пампалоит AuSbTe , вавринит Ni_2SbTe_2 , аурустибит AuSb_2 , цумоит BiTe , теллуrowисмутит Bi_2Te_3 , волинскит AgBiTe_2 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и минералы промежуточного состава ряда $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Te}_3$ ($(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3$, где $0.44 < x < 0.89$ и $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, где $0.23 < x < 0.70$). Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) позволило изучить распределение LMCE в сульфидах из вкрапленных и жильных руд.

Ранний пирит по данным ЛА-ИСП-МС (использовались стандарты UQAC FeS-1 и MASS-1 SRM) содержит (в ppm): Au до 16.0, Ag до 146.3, As 4.3–58.2, Sb 0–50.8, Te 4.6–192.2, Bi до 76.4. Поздний пирит содержит (ppm): Au до 3.4, Ag 0.1–2.5, As 8.3–330, Sb 0.4–9.2, Te 1.9–152, Bi 0.1–0.6. Ранний пирит обогащен LMCE (Au, Ag, Sb, Bi, Te) по сравнению с поздним пиритом (рис. 1).

Обнаружение разнообразия минералов висмута и сурьмы, среди которых есть новые для месторождения минералы золота — пампалоит, монбрейит и аурустибит — позволило нам предположить возможное участие этих элементов в образовании полиметаллических расплавов в рудах месторождения. При изучении руд с помощью оптической и сканирующей микроскопии были обнаружены признаки плавления и образования полиметаллических расплавов на месторождении. К ним мы относим симплектиты калаверита и самородного золота на контакте монбрейита и фробергита (рис. 2), а также многочисленные многофазовые каплевидные включения в тетраэдрите-(Zn), реже в пирите (рис. 3).

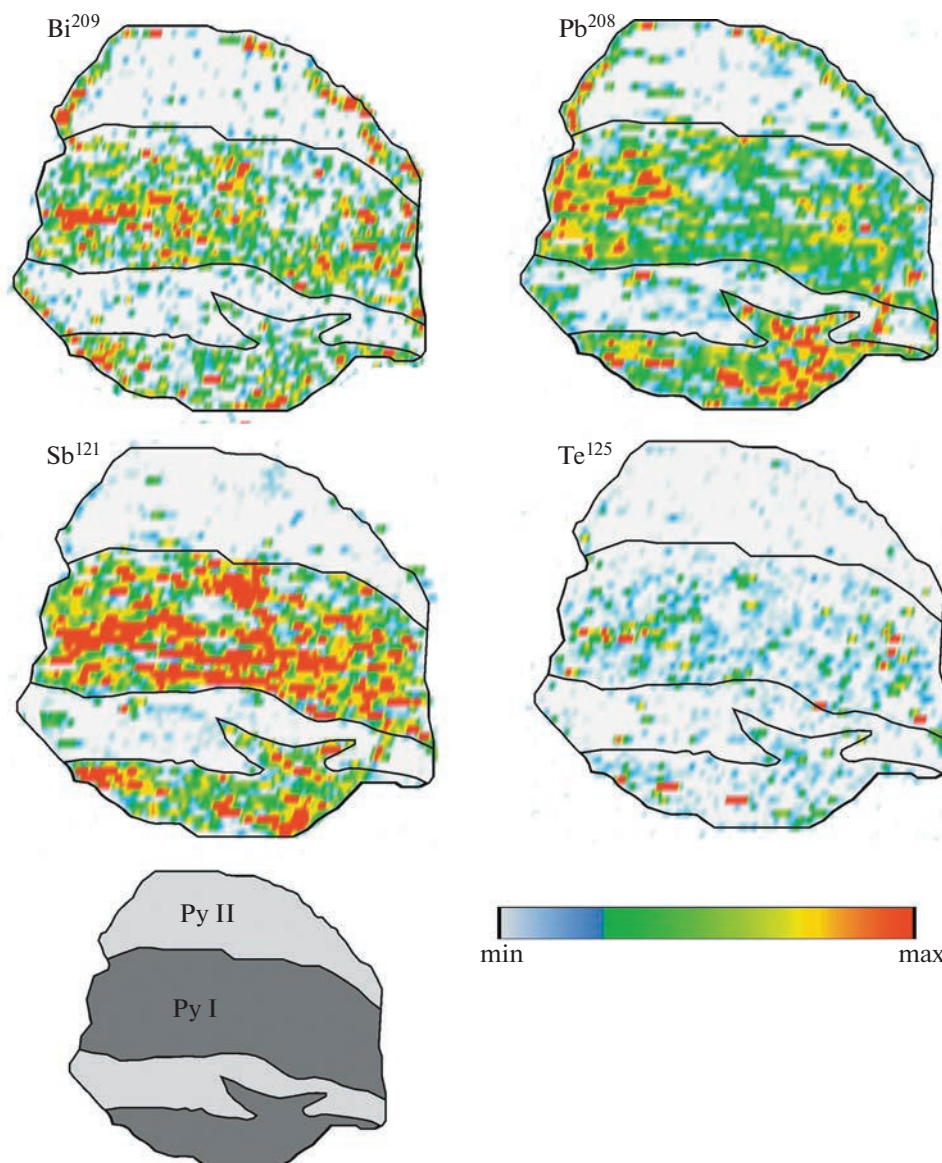


Рис. 1. Распределение элементов с низкой температурой плавления (LMCE) в пирите разных генераций Светлинского месторождения.

Принимая во внимание экспериментальные работы для монтбрейита и системы Au–Sb–Te, мы полагаем, что при высоких температурах ($>400^{\circ}\text{C}$) образование таких сростаний могло быть инициировано плавлением с дальнейшим участием реакций растворения-переотложения ([16] и ссылки в этой работе).

Полиминеральные включения округлой или каплевидной формы в тетраэдрите-(Zn) можно разделить на 3 группы: (1) многокомпонентные Sb–Bi–Pb–Te–Ag–Au включения размером 10–50 мкм, содержащие 3–5 минералов; (2) мелкие (5–7 мкм) Au–Ag–Te включения, содержащие обычно два минерала; (3) Sb–Bi–Pb–Te включения размером около 50 мкм, содержащие два ми-

нерала. Минеральный состав включений приведен в табл. 1.

Наиболее часто встречаются включения первой группы. Иногда в них присутствует халькопирит. Присутствие халькопирита во включениях полиметаллических расплавов типично для некоторых месторождений [4]. Самородное золото в составе включений низкопробное, в среднем $\text{Au}_{0.65}\text{Ag}_{0.35}$, иногда содержит примесь меди. В пирите присутствуют Au–Ag–Te включения, содержащие два-три минерала, часто в их составе присутствуют сульфиды (халькопирит, галенит, сфалерит). Если рассчитать состав включений (“капель”) по формулам входящих компонентов, предполагая их равные пропорции, то, как пред-

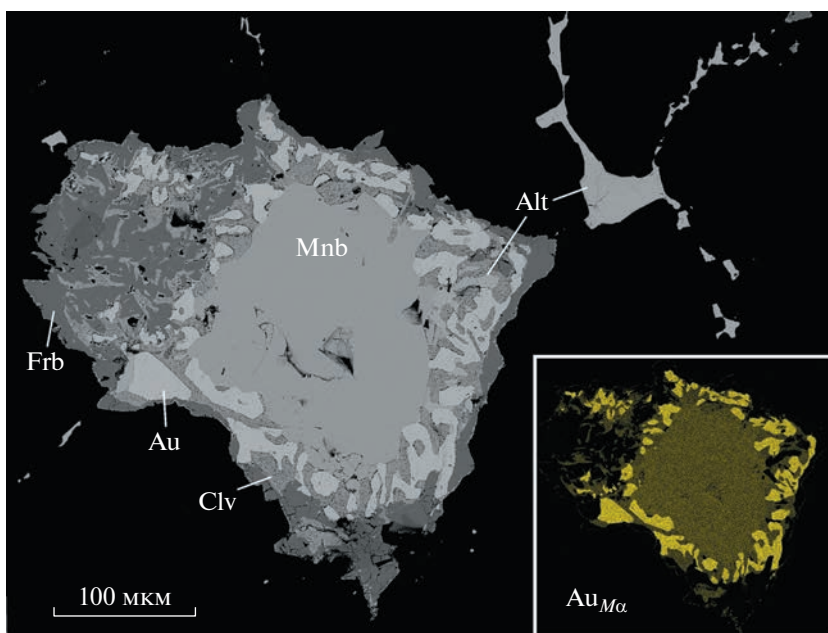


Рис. 2. Симплектитовые сростания самородного золота и калаверита, возникшие при частичном плавлении монтбрейта. На врезке — изображение в характеристических лучах золота. Mnb — монтбрейт, Frb — фробергит, Au — самородное золото, Clv — калаверит, Alt — алтаит.

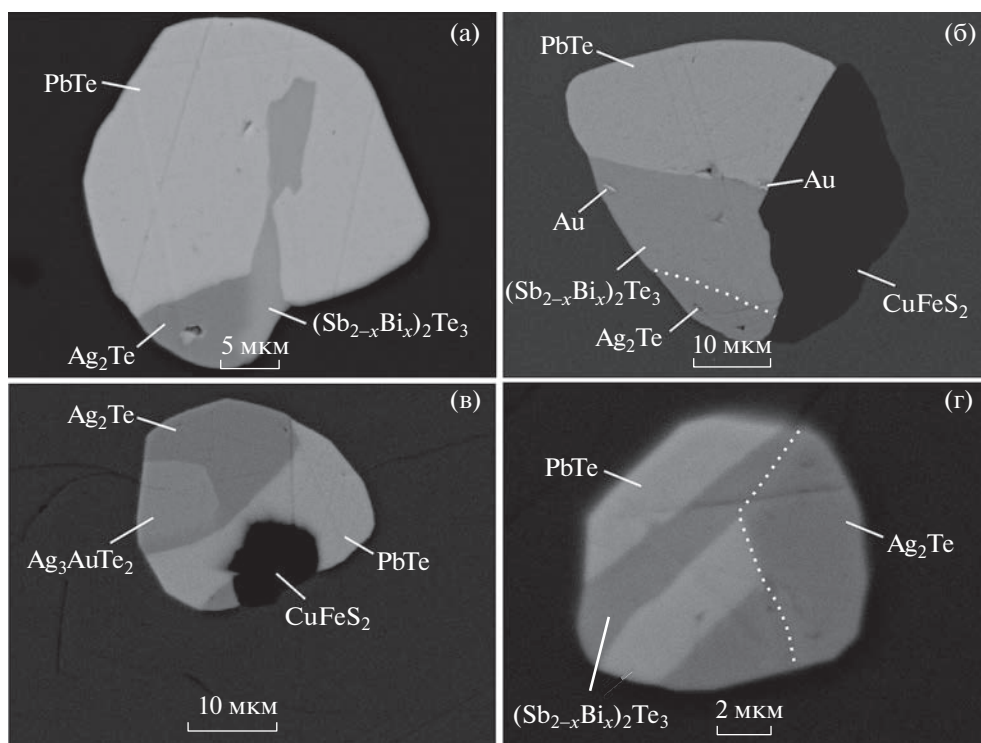


Рис. 3. Примеры многофазных каплевидных включений, содержащих LMCE, в тетраэдрите-(Zn) в рудах Светлинского месторождения. $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3$, где $0.44 < x < 0.89$.

полагают К. Чиобану и соавт. [10], расплавы с соотношением компонентов между металлами (Au, Bi, Pb) и S (+Te, Se) ≥ 1 лучше подходят для

вхождения в них Au. Мы наблюдаем выделения самородного золота во включениях с отношением ≥ 1 . Но надо учитывать, что такие расчеты не

Таблица 1. Состав полиминеральных включений

Минерал-хозяин	Минеральная ассоциация включения
Тетраэдрит-(Zn)	$(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{Ag}_2\text{Te} \pm \text{CuFeS}_2$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Au}$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te}$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}$ $(\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3 + \text{PbTe}$ $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te}$
Пирит	$\text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{ZnS}(6 \text{ мас.}\% \text{ Fe})$ $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au} + \text{PbS}$ $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}$ $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te}$ $\text{AgBiTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{CuFeS}_2$

представляют реальные составы расплава и используются для сравнения между ассоциациями во включениях. Возможно, мы наблюдаем разновременные образованные полиметаллические расплавы: сначала образовались расплавы, обогащенные Sb–Bi–Pb–Ag, позже Au–Ag–Te расплавы. Сформировавшиеся на ранних фазах процесса плавления полиметаллические расплавы могут содержать значительные количества Sb и Ag [2].

Максимальная температура метаморфизма амфиболитовой фации (до 660°C) могла способствовать частичному плавлению ранних сульфидов, обогащенных LMCE, и поступлению последних в полиметаллический расплав. Важную роль в снижении температуры плавления могло сыграть Ag: в системе PbS–FeS–ZnS–Ag₂S добавление всего 1 мас. % Ag₂S понижает температуру плавления на 28°C [1]. Многоэлементный состав включений затрудняет оценку температур плавления из-за отсутствия экспериментальных данных для таких многокомпонентных систем. Однако данные для тройных систем LMCE, образующих фазы во включениях, показывают наличие эвтектик в интервале температур, соответствующем условиям образования рудных жил и проявленного на месторождении метаморфизма. На основе тройных фазовых диаграмм при температуре ниже 400°C эвтектики существуют в системах Au–Ag–Te (304–330°C [17]), Au–Bi–Te (235–383°C [18]), Au–Pb–Te (388°C [19]), Au–Sb–Te (356–396°C [20]), Ag–Pb–Te (337°C). Эксперименты по плавлению включений, обогащенных Au–Ag–Te фазами и содержащих также алтаит, халькопирит, борнит и галенит [12], показали, что

такие включения начинали плавиться уже при температуре 135–170°C.

Полученные нами данные об обогащении ранних сульфидов Светлинского золоторудного месторождения халькофильными элементами с низкой температурой плавления (LMCE), а также наличие в пирите и блеклой руде каплевидных включений, обогащенных LMCE, позволяет нам рассматривать механизм концентрирования и перераспределения золота и других компонентов полиметаллическими расплавами в рудах месторождения как один из возможных. Вероятно, на месторождении можно рассматривать вовлечение обоих механизмов образования полиметаллических расплавов – и при частичном плавлении сульфидов [6], и при образовании непосредственно из гидротермальных флюидов [7].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания ИГЕМ РАН (тема № 121041500220-0), аналитические исследования проведены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА” (РСМА – Е.В. Ковальчук, СЭМ – О.А. Дойникова, Л.О. Магазина, ЛА-ИСП-МС – В.Д. Абрамова) и в ресурсном центре “Геомодель”, СПбГУ (ДОЭ – В.В. Шиловских).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mavrogenes J.A., Macintosh I.W., Ellis D.J.* Partial melting of the Broken Hill galena-sphalerite ore – experimental studies in the system PbS–FeS–ZnS–(Ag₂S) // *Economic Geology*. 2001. V. 96. P. 205–210.
2. *Frost B.R., Mavrogenes J.A., Tomkins A.G.* Partial melting of sulfide ore during medium and high-grade meta-

- morphism // *Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 1–18.
3. *Tomkins A.G., Pattison D.R.M., Zaleski E.* The Hemlo gold deposit, Ontario: an example of melting and mobilization of a precious metal-sulfosalt assemblage during amphibolite facies metamorphism and deformation // *Economic Geology*. 2004. V. 99. P. 1063–1084.
 4. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Mao J.W.* Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China) // *Chemical Geology*. 2009. V. 264. P. 101–121.
 5. *Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P.* Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. *Ore geology // Ore Geology Reviews*. 2017. V. 85. P. 30–63.
 6. *Tomkins A.G., Pattison D.R.M., Frost B.R.* On the initiation of metamorphic sulfide anatexis // *J Petrology*. 2007. V. 48. P. 511–535.
 7. *Tooth B., Ciobanu C.L., Green L., O'Neill B., Brugger J.* Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: an experimental study // *Geochim Cosmochim Acta*. 2011. V. 75. P. 5423–5443.
 8. *Wagner T.* Thermodynamic modeling of Au-Bi-Te melt precipitation from high temperature hydrothermal fluids: preliminary results // *Mineral Exploration and Research: Digging Deeper. Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting, Dublin*. 2007. P. 769–772.
 9. *Douglas N., Mavrogenes J., Hack A., England R.* The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism // *AGC Abstracts*. 2000. V. 59. P. 135.
 10. *Ciobanu C.L., Cook N.J., Damian F., Damian G.* Gold scavenged by bismuth melts: An example from Alpine shearremobilizates in the Highis Massif, Romania // *Mineralogy and Petrology*. 2006. V. 87. P. 351–384.
 11. *Cave B.J., Barnes S.-J., Pitcairn I.K., Sack P.J., Kuikka H., Johnson S.C., Duran C.J.* Multi-stage precipitation and redistribution of gold, and its collection by lead-bismuth and lead immiscible liquids in a reduced-intrusion related gold system (RIRGS); Dublin Gulch, western Canada // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 106. P. 28–55.
 12. *Jian W., Mao J.W., Lehmann B., Cook N.J., Xie G.Q., Liu P., Duan C., Alles J., Niu Z.J.* Au-Ag-Te-rich melt inclusions in hydrothermal gold-quartz veins, Xiaojinling lode gold district, central China // *Economic Geology*. 2021. V. 116. P. 1239–1248.
 13. *Сазонов В.Н., Попов Б.А., Григорьев Н.А., Мурзин В.В., Мецнер Э.И.* Корово-мантинское оруденение в салических блоках эвгеосинклинали. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 112 с.
 14. *Федосеев В.В., Рябов Ю.И., Гаджиева Л.А.* Переоценка золоторудных месторождений Челябинской области — основа развития минерально-сырьевой базы АО «ЮГК» // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. 2020. Вып. 4. С. 547–560.
 15. *Vikent'eva O., Prokofiev V., Borovikov A., Kryazhev S., Groznova E., Pritchin M., Vikentyev I., Bortnikov N.* Contrasting fluids in the Svetlinsk gold-telluride hydrothermal system, South Urals // *Minerals*. 2020. V. 10 (1). 37.
 16. *Vikent'eva O.V., Shilovskikh V.V., Shcherbakov V.D., Moroz T.N., Vikentyev I.V., Bortnikov N.S.* Montbrayite from the Svetlinsk gold-telluride deposit (South Urals, Russia): composition variability and decomposition // *Minerals*. 2023. V. 13(9). 1225.
 17. *Cabri L.J.* Phase relations in the Au–Ag–Te systems and their mineralogical significance // *Economic Geology*. 1965. V. 60. P. 1569–1606.
 18. *Gather B., Blachnik R.* Das System Gold-Wismut-Tellur // *Z Metallkunde*. 1974. V. 65. P. 653–656.
 19. *Legendre B., Souleau C.* Etude du systeme ternaire Au–Pb–Te // *Soc Chim France Bull*. 1972. V. 1. P. 473–479.
 20. *Gather B., Blachnik R.* Das ternäre System Gold-Antimon-Tellur // *International Journal of Materials Research*. 1976. V. 67. P. 395–399.

EVIDENCES OF MINERAL MELTING IN THE ORES OF THE SVETLINSK GOLD DEPOSIT, SOUTH URALS, RUSSIA

O. V. Vikent'eva^{a, #} and Academician N. S. Bortnikov^a

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*E-mail: ovikenteva@rambler.ru*

For the large Svetlinsk gold deposit (South Urals) evidences of partial melting of minerals and possible participation of polymetallic melts in the concentration and redistribution of gold and other metals are given. Finding of bismuth and antimony minerals in ores, among which there are gold minerals new to the deposit (pampaloite, montbrayite and aurostibite), specific mineral intergrowths (polymetallic Sb–Bi–Pb–Te–Ag–Au drop inclusions), enrichment of early sulphides with Low-Melting-point Chalcophile Elements (LMCE), high formation temperatures for ore assemblages (up to 400°C), as well as the occurring metamorphism of amphibolite facies indicate the possibility of the formation of such melts. Polymetallic melts at the deposit could be formed both by partial melting of early sulphides and directly from hydrothermal fluids. The signs of melting also include simplectites of calaverite and native gold in the marginal parts of the large montbrayite grain.

Keywords: Svetlinsk deposit, gold, polymetallic melts

УДК 548.3; 553.21

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ПОЛИТИПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pd_8T_3 ($T = As, Sb$)

© 2023 г. О. В. Каримова^{1,*}, А. А. Межуева¹, член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин²

Поступило 01.09.2023 г.

После доработки 10.09.2023 г.

Принято к публикации 11.09.2023 г.

Политипия структур соединений Pd_8T_3 ($T = As, Sb$) выявлена с помощью метода графов. Проанализированы топология слоев и закономерность в последовательности их чередования. Рассматриваются упорядочение атомов сурьмы и мышьяка по позициям в узлах слоев-сеток и позиционный беспорядок в последовательности чередования слоев, которые приводят к образованию разных структурных политипов.

Ключевые слова: графы, двумерные сетки, плотнейшая упаковка, структуры внедрения, упорядочение, порядок-беспорядок, позиционный беспорядок, политипия, соединения палладия

DOI: 10.31857/S2686739723601990, EDN: UOPVPL

ВВЕДЕНИЕ

На примере структур группы соединений с общей формулой Pd_8T_3 ($T = As, Sb$) рассматривается применение графов для описания и анализа структур минералов платиноидов. В рассматриваемую группу входят: минералы стилватерит, Pd_8As_3 [1], арсенопалладинит, $Pd_8As_{2.5}Sb_{0.5}$ [2], мертиит, $Pd_8Sb_{2.5}As_{0.5}$ [3] и синтетическая фаза Pd_8Sb_3 [4, 5] (табл. 1).

Соединения ряда составов Pd_8As_3 – Pd_8Sb_3 характеризуются отсутствием полной изоморфной смешимости. В зависимости от соотношения содержания As/Sb в составе минерала меняется его структура. В ряду Pd_8As_3 – Pd_8Sb_3 реализуются три структурных типа: Pd_8As_3 , $Pd_8As_{2.5}Sb_{0.5}$ и Pd_8Sb_3 , которые обладают как общими чертами строения, так и характерными отличиями.

Структуры этих соединений могут быть описаны как производные внедрения от плотнейшей упаковки, образованной атомами пниктогенами – мышьяка либо сурьмы, пустоты которой заполнены атомами палладия.

Теория плотнейших упаковок применялась к описанию структур минералов многими авторами. Среди них особо хочется отметить так назы-

ваемую “Синюю книгу” Н.В. Белова “Структуры ионных кристаллов и металлических фаз” [6]. Белов рассмотрел возможные варианты чередова-

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики соединений семейства Pd_8T_3 ($T = As, Sb$)

Соединение	Сингония, простр. группа	Параметры элементарной ячейки
Стилватерит Pd_8As_3	Гексагональная $P\bar{3}$	$a = 7.4261$, $c = 10.3097 \text{ \AA}$, $V = 492.38 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$
Арсенопалладинит $Pd_8As_{2.5}Sb_{0.5}$	Триклинная $P\bar{1}$	$a = 7.3344$, $b = 7.3870$, $c = 7.5255 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.869$, $\beta = 102.566$, $\gamma = 119.096^\circ$, $V = 331.19 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$
Мертиит $Pd_8Sb_{2.5}As_{0.5}$	Гексагональная $R\bar{3}c$	$a = 7.5172$, $c = 43.037 \text{ \AA}$, $V = 2106.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 12$
Pd_8Sb_3	Гексагональная $R\bar{3}c$	$a = 7.6152$, $c = 43.032 \text{ \AA}$, $V = 2161.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 12$

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: oxana.karimova@gmail.com

ния слоев плотнейших упаковок и описал простые бинарные соединения преимущественно с ионным типом связи. Развитием идей Белова применительно к большому числу минеральных видов являются труды Лима-Де-Фария [7–11]. Томсон вводит количественный параметр для оценки дисторсии “анионного скелета” плотнейшей упаковки от идеального в структурах силикатов [12].

Примеров описания структур минералов и синтетических соединений в виде сеток и графов в кристаллохимии множество. Не ставя задачу процитировать их все, приведем здесь некоторые, на наш взгляд, ключевые примеры. В 1954 г. Вельс использовал понятие сеток в описании и систематике структур соединений [13, 14]. Автор приводит основные принципы выделения трехмерных сеток в структурах — сети соединенных между собой точек с трехмерной периодичностью: 1) каждая точка соединена с тремя соседними, 2) расстояние между двумя соединенными точками всегда меньше, чем до любой другой, 3) сеть не имеет петель.

Теория графов применялась Смитом и Ринальди для описания тетраэдрических каркасов [15, 16]. Принципы, разработанные Смитом, послужили основой систематики, охватывающей огромное количество синтетических силикатов со структурами каркасного типа, построенными из колец связанных вершинами тетраэдров. Речь идет о цеолитах, которые благодаря наличию в их каркасах каналов, способных вмещать не только атомы, но и целые молекулы, нашли обширное практическое применение в качестве молекулярных сит.

Мур [17] и Хауторн [18] использовали графы для описания минералов. Для природных соединений некоторых классов, таких как фосфаты и сульфаты, характерно отсутствие полимеризации анионных полиэдров. Поэтому Мур при разработке систематики фосфатов опирался на выделение кластеров из октаэдрически координированных катионов, рассматривая степень их полимеризации, типы сочленения, а также типы соединения катионных октаэдров и анионных тетраэдров. Хауторн [18, 19] проводит топологический анализ типов объединения октаэдрических и тетраэдрических полиэдров в кластеры в структурах оксидов и оксисолей и описывает их с помощью графов.

МЕТОДИКА

В предлагаемом нами подходе к описанию структур палладиевых минералов структуры “раскладываются” на слои-сетки из атомов. Выбор такого описания для палладиевых минералов группы Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$) обусловлен особенно-

стью их строения и характером химической связи. Атомы палладия и мышьяка (либо сурьмы) распределены по разным слоям в структуре, которые параллельны плоскости ab и чередуются вдоль оси c в разных соотношениях. Если рассматривать атомы в качестве узлов сетки и соединить между собой ближайшие узлы (все атомы, принадлежащие одному слою) линиями связности — образуется сетка. Геометрия распределения линий и узлов в сетке — определяет топологию слоя атомов. По сути, такая сетка представляет собой двумерный граф. Структура соединения в целом описывается в виде набора сеток с определенной последовательностью их укладки.

Аналогичный принцип использовался в систематике Пирсона [20], которая на наш взгляд является наиболее фундаментальным обобщением в области кристаллохимии соединений с металлическим типом связи — интерметаллидов. Пирсон проанализировал кристаллохимические свойства и систематизировал строение более 500 металлических фаз на основе выделения сеток атомов.

Выделение сеток атомов и анализ их топологии позволяют формализовать описание структуры и выявить закономерности в строении минералов палладия. Рассмотрим структуры соединений семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$).

Слои атомов мышьяка и сурьмы имеют одинаковую топологию во всех структурах ряда Pd_8As_3 — Pd_8Sb_3 : это треугольные сетки 3^6 . Именно такую топологию имеют слои в плотнейших упаковках — расположение шаров, образующих упаковку, соответствует расположению узлов сетки 3^6 . Схематическое изображение сеток представлено на рис. 1.

Структуры семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$) образованы двумя типами треугольных сеток пниктогенов. Узлы сеток T заселены либо атомами мышьяка, либо атомами сурьмы. В сетках первого типа узлы не эквивалентны — имеют разную симметрию (узлы T_2 и T_3 на рис. 1), таким сеткам присвоен буквенный код “А”. Именно в этих слоях в позиции T_3 располагаются атомы примесного компонента. В сетках второго типа все узлы (узлы T_1 на рис. 1) эквивалентны и заняты одним сортом атомов. Таким сеткам присвоен буквенный код “В”. Развернутая кристаллохимическая формула соединений данной группы записывается в виде: $\text{Pd}_8T_{1,5}T_2T_{3,5}$. Слои А и В отличаются также симметрией, и характеризуются разными группами двумерной симметрии (табл. 2).

В общем виде возможны несколько вариантов заселения узлов сеток атомами двух сортов. В структурах крайних членов все узлы сеток заняты атомами одного сорта. В соединениях, содержащих примесь второго компонента, реализуется разная степень порядка—беспорядка. При полном разупорядочении примесь атомов второго

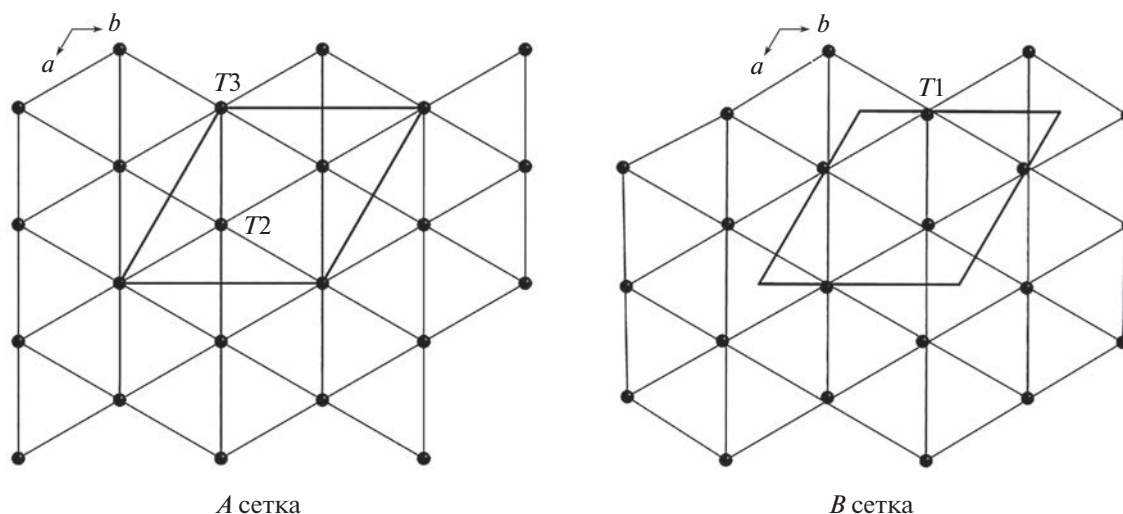


Рис. 1. Схематическое изображение сеток из атомов пниктогенов в соединениях семейства Pd_8T_3 .

сорта распределяется по всем позициям T в структуре. При полном упорядочении примесь занимает полностью только одну из трех позиций T . Также при достаточной концентрации примеси возможен вариант, когда одна позиция занята атомами одного сорта, вторая атомами другого сорта, а третья — атомами двух сортов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Четыре варианта заполнения узлов сеток атомами мышьяка и сурьмы реализуются в структурах Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$) (табл. 3). Все узлы заселены атомами мышьяка в структуре стилватерита: $\text{Pd}_8\text{As}_{1.5}\text{As}_{2.5}\text{As}_{3.0}$. Все узлы заняты атомами сурьмы в структуре фазы $\text{Pd}_8\text{Sb}_{1.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Sb}_{3.0}$. Одна позиция из трех возможных занята атомами мышьяка в мертиите — $\text{Pd}_8\text{Sb}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{As}_{0.5}$. Одна из трех позиций занята атомами сурьмы в структуре арсенопалладинита $\text{Pd}_8\{\text{As}_{1.5}\text{As}_{1.5}'\}\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{3.0}$.

Слои атомов мышьяка и сурьмы в структурах данного семейства расположены параллельно плоскости ab элементарной ячейки. Слои разного типа A и B чередуются вдоль оси c ячейки (рис. 2).

Последовательность чередования слоев пниктогенов в структуре мышьяковой разновидности минерала стилватерите — трехслойная, искаженная кубическая: $ABB...$ (рис. 2, табл. 4).

В структурах соединений Pd_8T_3 , содержащих в составе сурьму, последовательность чередования слоев пниктогенов иная: она является производной от гексагональной двухслойной плотнейшей упаковки: $ABABAB...$ В структуре арсенопалладинита в элементарной ячейке содержится два слоя пниктогенов — $AB...$ (рис. 2, табл. 4). Но “идеальная” гексагональная плотнейшая упаковка иска-

жена — атомы мышьяка и сурьмы смещены из высокосимметричных позиций — структура триклинная, сохраняется лишь общая топология слоя 3^6 .

В структурах мертиита, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$, и в чисто сурьмяной разновидности, фазе Pd_8Sb_3 , наблюдается явление позиционного беспорядка. Эти соединения изоструктурны, и обладают ячейкой с 12-слойной последовательностью укладки сеток пниктогенов: $ABA'B'A''BAB'A'B''A'B...$ (рис. 2, табл. 4). Происходит смещение слоев пниктогенов в плоскости ab друг относительно друга, и только тринадцатый слой повторяет первый.

Величина параметра c элементарной ячейки соединений этого семейства пропорциональна расстоянию между двумя соседними слоями пниктогенов, которое равно примерно $3.7 \text{ \AA}$. В стилватерите, имеющем три слоя пниктогенов в элементарной ячейке, параметр c ячейки равен $10.311 \text{ \AA}$. Арсенопалладинит содержит два слоя атомов пниктогенов в ячейке, соответственно параметр c ячейки равен $7.5255 \text{ \AA}$. В мертиите и фазе Pd_8Sb_3 содержится 12 слоев атомов мышьяка и

Таблица 2. Симметрия сеток пниктогенов в структурах семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$)

Соединение	Симметрия слоя	
	A сетка	B сетка
Стилватерит Pd_8As_3	$p32$	$p3$
Арсенопалладинит $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$	$p2$	$p2$
Мертиит $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$	$p3m$	$p3$
Pd_8Sb_3	$p3m$	$p3$

Таблица 3. Заселенность узлов сеток пниктогенов в структурах семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$)

Соединение	А сетка						В сетка		
	Т3 позиция			Т2 позиция			Т1 позиция		
	Заселенность	Вайкофф символ	Симметрия позиции	Заселенность	Вайкофф символ	Симметр. позиции	Заселенность	Вайкофф символ	Симметр. позиции
Стилватерит $\text{Pd}_8\text{As}_{1.5}\text{As}_2\text{As}_{3.5}$	As	1a	$\bar{3}$	As	2d	3	As	6g	1
Арсенопалладинит $\text{Pd}_8\{\text{As}_{1.5}\text{As}'_{0.5}\}\text{As}_2\text{Sb}_{3.5}$	Sb	1a	$\bar{1}$	As	2i	1	As*	1h/2i	$\bar{1}/1$
Мертиит $\text{Pd}_8\text{Sb}_{1.5}\text{Sb}_2\text{As}_{3.5}$	As	6b	$\bar{3}$	Sb	12c	3	Sb	18e	2
$\text{Pd}_8\text{Sb}_{1.5}\text{Sb}_2\text{Sb}_{3.5}$	Sb	6b	$\bar{3}$	Sb	12c	3	Sb	18e	2

* В структуре арсенопалладинита позиция Т1 расщеплена на две симметрично не эквивалентные позиции.

сурьмы, параметр c ячейки увеличивается до 43.037 Å.

Атомы палладия в структурах Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$) располагаются в пустотах искаженной плотнейшей упаковки (ПУ) из атомов мышьяка и(или) сурьмы (рис. 3).

В структуре стилватерита Pd_8As_3 атомы палладия занимают 8/9 октаэдрических и 8/9 тетраэдрических пустот ПУ. В структурах арсенопалладинита $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$, мертиита, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$, и фазы Pd_8Sb_3 атомы палладия заселяют все октаэдрические пустоты и 5/6 тетраэдрических пустот ПУ.

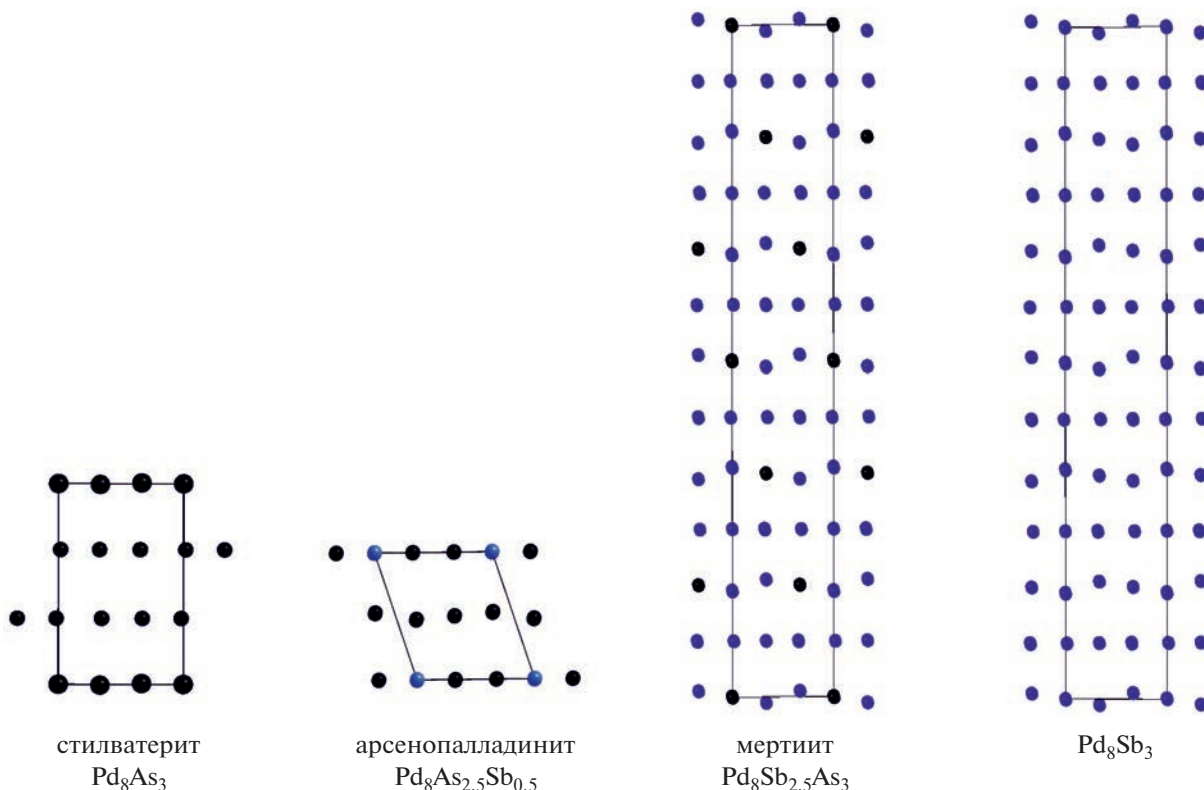


Рис. 2. Последовательность чередования слоев пниктогенов в соединениях семейства Pd_8T_3 (черным цветом обозначены атомы мышьяка, синим — атомы сурьмы).

Таблица 4. Последовательность чередования слоев в структурах соединений семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$)

Соединение	Последовательность слоев пниктогенов	Полная последовательность слоев
Стилватерит Pd_8As_3	$ABBA\dots$	$AdeBffBedA$
Арсенопалладинит $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$	$ABA\dots$	$AdeBedA$
Мертиит $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$	$ABA'B'A''BAB'A'B''A'B\dots$	$AdeBedA'deB'edA''deBedA'deBedA'deB''edA'deBed$
Pd_8Sb_3	$ABA'B'A''BAB'A'B''A'B\dots$	$AdeBedA'deB'edA''deBedA'deBedA'deB''edA'deBed$

Рассмотрим строение слоев атомов палладия в структурах соединений Pd_8T_3 ($T = \text{As}, \text{Sb}$). Атомы палладия смещены из геометрического центра пустот: одна часть к “нижнему” слою пниктогенов, другая часть к “верхнему” слою. Таким образом, между каждой парой соседних слоев пниктогенов располагается два слоя атомов палладия. Этот пакет можно назвать структурным модулем соединений Pd_8T_3 (рис. 4).

Выделено три типа слоев атомов палладия с разной топологией: треугольные сетки 3^6 (“d”),

сетки из треугольников и пятиугольников (“e”), сетки из четырехугольников и треугольников (“f”) (рис. 5). Слои атомов палладия также расположены параллельно плоскости ab ячейки и чередуются в направлении оси c . При этом соблюдается определенная последовательность чередования.

Только структура стилватерита, Pd_8As_3 , содержит все три типа слоев атомов палладия. С учетом слоев палладия стилватерит характеризуется последовательностью слоев $AdeBffBed\dots$. Сурьмяные разновидности соединений Pd_8T_3 имеют в структурах слои из атомов палладия только двух типов: треугольные сетки (d), а также сетки из треугольников и пятиугольников (e). Арсенопалладинит, $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$, имеет всего 6 слоев в ячейке: $AdeBed\dots$. Мертиит, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$, и синтетическая фаза Pd_8Sb_3 — обладают ячейкой из 36 слоев —

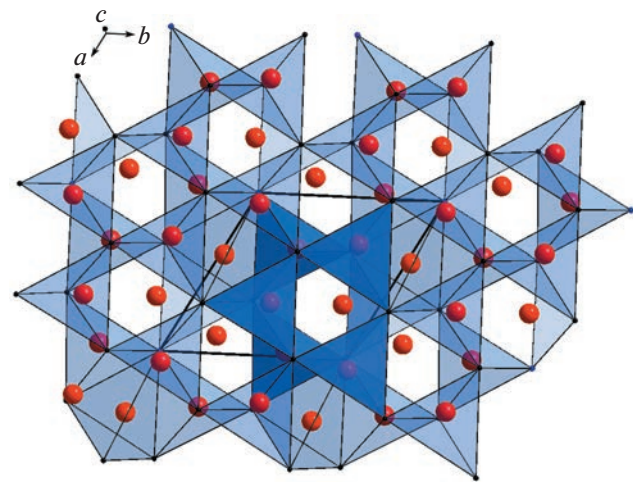


Рис. 3. Заполнение атомами палладия (красные шары) пустот плотнейшей упаковки из атомов мышьяка и сурьмы в структуре арсенопалладинита.

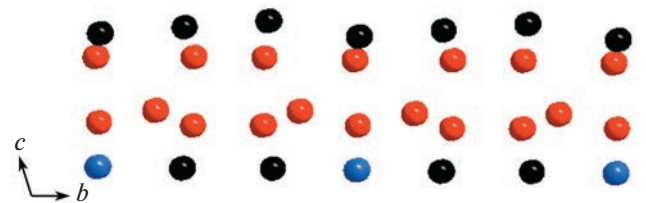


Рис. 4. Чередование слоев атомов палладия и слоев атомов пниктогенов в структуре арсенопалладинита, проекция bc (атомы палладия — красные шары, черные шары — атомы мышьяка, синие — атомы сурьмы).

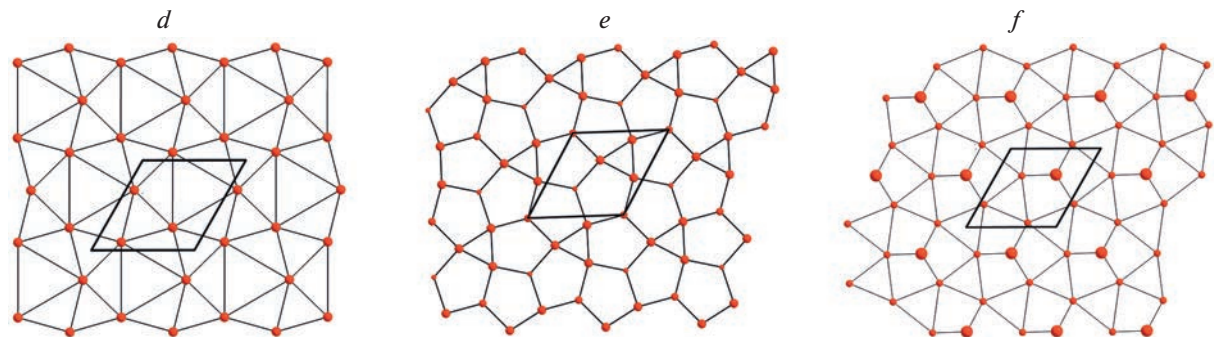


Рис. 5. Топология слоев атомов палладия в структурах семейства Pd_8T_3 .

AdeBedA'deB'eda''deBedA'deBedA'deB'eda'deBed...
(табл. 4).

Описанные свойства структур соединений семейства Pd_8T_3 ($T = \text{As, Sb}$) свидетельствуют о том, что структуры являются политипными. Структура чисто мышьяковой разновидности — стилватерита, Pd_8As_3 — является тригональным политипом и производной от трехслойной плотнейшей кубической упаковки (КПУ) — структурой внедрения в КПУ типа NaCl . Структура арсенопалладинита, $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$, является триклинным политипом. Структуры мертиита, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$, и фазы Pd_8Sb_3 — ромбоэдрические политипные разновидности в этом семействе. Структуры соединений в этом семействе, содержащие в своем составе сурьму, являются производными от двуслойной гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) — структурами внедрения в ГПУ типа NiAs .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karimova O.V., Mezhueva A.A., Zgurskiy N.A., Zolotarev A.A., Chareev D.A. The crystal structure of Pd_8As_3 , a synthetic analogue of stillwaterite // *Mineralogical Magazine*. 2022. 86. P. 492–499.
2. Karimova O.V., Zolotarev A.A., Johanson B.S., Evstigneeva T.L. The crystal structure of arsenopalladinite, $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$, and its relation to mertieite-II, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$ // *Mineralogical Magazine*. 2020. 84. P. 746–752.
3. Karimova O.V., Zolotarev A.A., Evstigneeva T.L., Johanson B.S. Mertieite-II, $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$, crystal-structure refinement and formula revision // *Mineralogical Magazine*. 2018. 82 (S1). S247–S257.
4. Wopernow W., Schubert K. Kristallstruktur von Pd_8Sb_3 // *Journal Less-Common Metals*. 1976. 48. P. 79–87.
5. Marsh R.E. The centrosymmetric-noncentrosymmetric ambiguity: some more examples // *Acta Crystallographica*. 1994. 50. P. 450–455.
6. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947, 144 с.
7. Lima-de-Faria J. Structural mineralogy. An introduction. Dordrecht: Kluwer; 1994.
8. Lima-de-Faria J. Structural classification of minerals. V. 1. Minerals with A, A_mB_n and $A_pB_qC_r$ general chemical formulas. Dordrecht: Kluwer; 2001.
9. Lima-de-Faria J. Structural classification of minerals. V. 2. Minerals with $A_pB_qC_rD_s$ and $A_pB_qC_rD_sE_xF_y$ general chemical formulas. Dordrecht: Kluwer; 2003.
10. Lima-de-Faria J. Structural classification of minerals. V. 2. Minerals with $A_pB_q \dots E_xF_y$ general chemical formulas. Dordrecht: Kluwer; 2004.
11. Lima-de-Faria J. The close packing in the classification of minerals // *Eur. J. Mineral.* 2012. 24. P. 163–169.
12. Thompson R.M., Downs R.T. Quantifying distortion from ideal closest-packing in a crystal structure with analysis and application // *Acta Crystallographica*. 2001. B57. P. 119–127.
13. Wells A.F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part I // *Acta Crystallographica*. 1954. 7. P. 535–544.
14. Wells A.F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part II // *Acta Crystallographica*. 1954. 7. P. 545–554.
15. Smith J.V., Rinaldi F. Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings // *Mineralogical Magazine*. 1962. 33. P. 202–212.
16. Smith J.V. Father discussion of framework structures built from four- and eight-membered rings // *Mineralogical Magazine*. 1968. 36. P. 640–642.
17. Moore P.B. Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen. II. Systematic retrieval and classification of edge-sharing clusters an epistemological approach // *Neues Jahrbuch für Mineral Abh.* 1974. 120. P. 205–227.
18. Hawthorne F.C. Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallographica*. 1983. A39. P. 724–736.
19. Hawthorne F.C. Structural aspects of oxide and oxysalt minerals // *EMU Notes in Mineralogy*. 1997. V. 1. № 5. P. 373–429.
20. Pearson W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. 1972. Wiley–Interscience. New York. 806 p.

THE NEW POLITYPES STRUCTURES Pd_8T_3 ($T = \text{As, Sb}$)

O. V. Karimova^{a, #}, A. A. Mezhueva^a, and Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin^b

^aInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: oxana.karimova@gmail.com

The polytypic structures of Pd_8T_3 ($T = \text{As, Sb}$) compounds was revealed using the graph method. The topology of the layers and the pattern in the sequence of their alternation are analyzed. The ordering of antimony and arsenic atoms by positions at the nodes of layer-networks and the positional disorder in the sequence of alternating layers, which lead to the formation of different structural polytypes, are considered.

Keywords: graphs, nets, close packing, order-disorder, positional disorder, polytypes, palladium compounds

УДК 551.217 + 551.243

НОВЫЕ НАХОДКИ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНИЗМА У СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ОЗ. БАЙКАЛ ПО ДАННЫМ ПОДВОДНОЙ ВИДЕОСЪЕМКИ

© 2023 г. О. В. Лунина^{1,*}, К. М. Кучер², Т. В. Наумова², Т. Я. Ситникова²

Представлено академиком РАН Е.И. Гордеевым 08.08.2023 г.

Поступило 08.08.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принято к публикации 16.08.2023 г.

Представлены новые данные о местонахождении в оз. Байкал проявлений грязевого вулканизма, сопровождаемого выбросами газа. Разрывные деформации дна со следами излившихся разжиженных осадков обнаружены в заливе Малая Коса и Горячинской губе в Северобайкальской впадине на глубинах 105–163.6 м. Породы, обнажающиеся в протяженных уступах и грязевых кратерах, представлены преимущественно высокопористыми глинами. Местами встречаются выступы валунно-галечных отложений. Области распространения грязевого вулканизма приурочены к зоне динамического влияния Северобайкальского разлома, свидетельствуя о его активности в настоящее время. На недавнее извержение газонасыщенного флюида и грязи указывает нарушенность не только глин, но и покрывающих их мягких осадков. На глубинах 157–162 м в Горячинской губе в них обнаружены конусообразные постройки размером $\sim 5 \times 5$ см с кратером в вершинной части. Подобные грифоны были выявлены в бухте Солонцовой вдоль прямолинейных разрывов напротив одноименной палеосейсмодислокации. Необходимо продолжить изучение выявленных мелководных проявлений грязевого вулканизма и разрывных деформаций дна путем постановки комплексных геолого-геофизических исследований.

Ключевые слова: грязевой вулканизм, газ, разлом, подводная видеосъемка, озеро Байкал

DOI: 10.31857/S2686739723601813, **EDN:** IYIVXA

Изучение дна оз. Байкал основывается преимущественно на батиметрических и сейсмических данных и, по объективным причинам, практически недоступно прямым наблюдениям. Подводные геологические обследования были выполнены только с глубоководных обитаемых аппаратов “Пайсис” (1990–1992) и “Мир” (2008–2010) на глубинах более 300 м. Наряду с ними комплекс геолого-геофизических работ, проведенных с поверхности, показал наличие грязевого вулканизма в южной части оз. Байкал и на Академическом хребте, а также позволил получить представление о литологическом составе и свойствах грязевой брекчии, размерах и формах построек, составе выделяющихся газов и обитающих рядом сообществ беспозвоночных и рыб [1–6]. Эти знания создали основу для интерпретации новых данных о строении рельефа и происходящих процессах на

дне оз. Байкал, которое все еще недостаточно изучено.

С появлением телеуправляемых необитаемых подводных аппаратов (ТНПА) появились новые возможности в исследованиях донных ландшафтов. В связи с этим нами проведены рекогносцировочные исследования с целью поиска деформаций дна оз. Байкал и признаков активности Северобайкальского разлома, расположенного вдоль северо-западного побережья озера. Исследования проводились ТНПА “Ровбилдер РБ-300”, который может работать в зонах глубин до 200 м. Робот оснащен камерой для видео- и фотосъемки, а также системой подводной гидроакустической навигации, которая принимает акустический сигнал с географическими координатами от датчиков, расположенных на четырех буйках, образующих навигационную сеть. Это позволяет определять местоположение прибора под водой, и, следовательно, записывать трек движения ТНПА.

Яркие следы грязевого вулканизма были обнаружены на двух участках в Северобайкальской впадине. Первый из них расположен в пределах Черемшано-Болсодейского сегмента Северобайкальского разлома между мысами Малая и Большая Косы (рис. 1). В этом месте приуроченные к

¹Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

*E-mail: lounina@crust.irk.ru

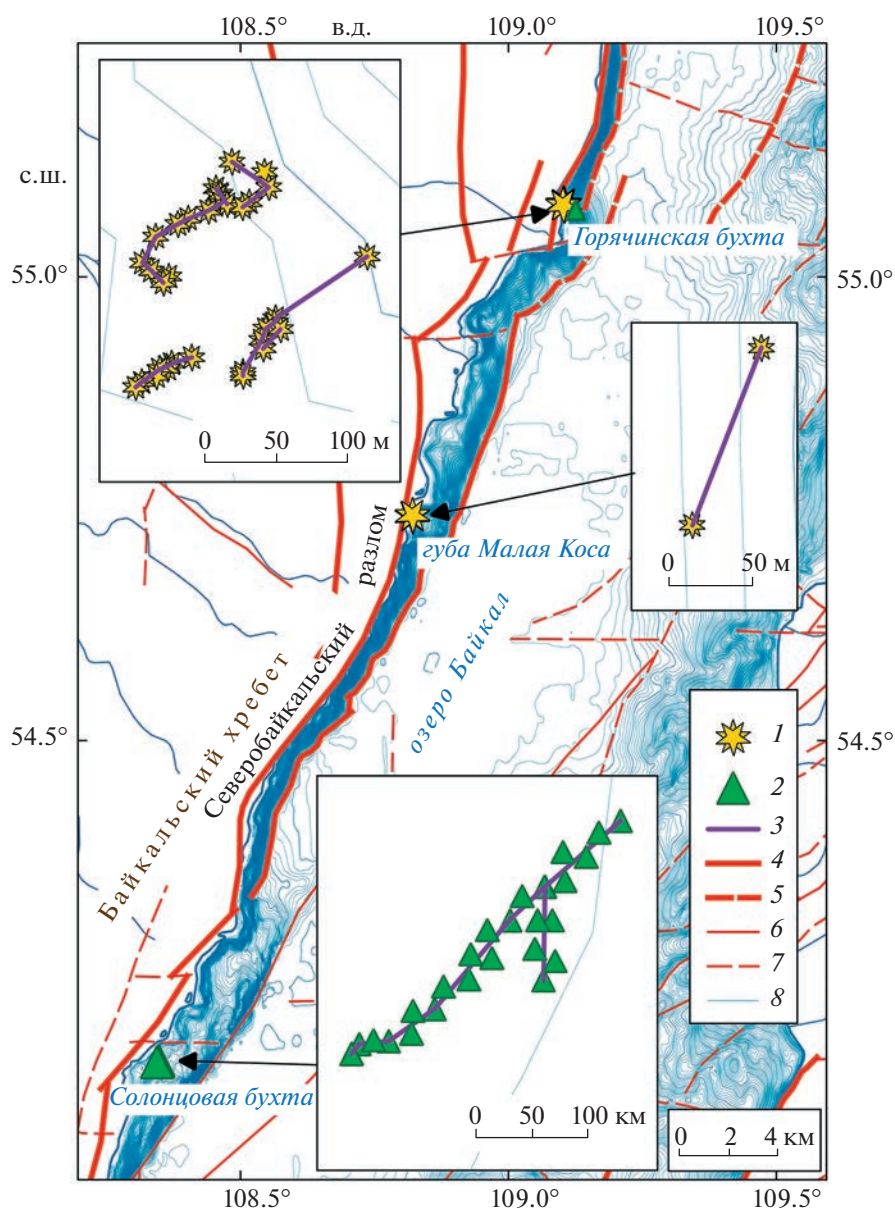


Рис. 1. Местоположение проявлений грязевого вулканизма и сопутствующих разрывных деформаций на дне оз. Байкал. 1 – кратеры грязевых вулканов и сопутствующие деформации; 2 – конусообразные постройки; 3 – наблюдаемые и интерпретируемые разрывы; 4–7 – плиоцен-четвертичные разломы: сейсмоактивные достоверные (4) и предполагаемые (5), другие достоверные (6) и предполагаемые (7); 8 – изобаты.

нему сейсмогенные разрывы, представленные рвами и уступами высотой в несколько метров, наиболее близко расположены к берегу оз. Байкал [7]. Первые признаки свежих деформаций дна обнаружены в ~900 м от осевой линии Северобайкальского разлома в районе точки с координатами 54.74225° с.ш. и 108.82049° в.д. На глубине 158.3 м встречены трещины длиной не менее 1 м, а на глубине 157.8 м – структура с отверстием в центральной части. В результате последующих погружений ТНПА подобные формы, интерпретированные нами как потухшие грязевые вулка-

ны, разрывающие и приподнимающие толщи осадков, были выявлены на глубинах от 122.1 до 163.6 м (рис. 2). Обнажающиеся верхние слои представлены окисленными коричневыми глинами, имеющими пористость более 50%. Размер пор варьировал от нескольких до 5 см. Сверху глины покрыты мелкодисперсными осадками, включающими копепоидный детрит, частички слюды и минералов зеленого цвета.

На поверхности осадков отмечены беспозвоночные животные: амфиподы, брюхоногие моллюски и плоские черви – планарии. На нижней

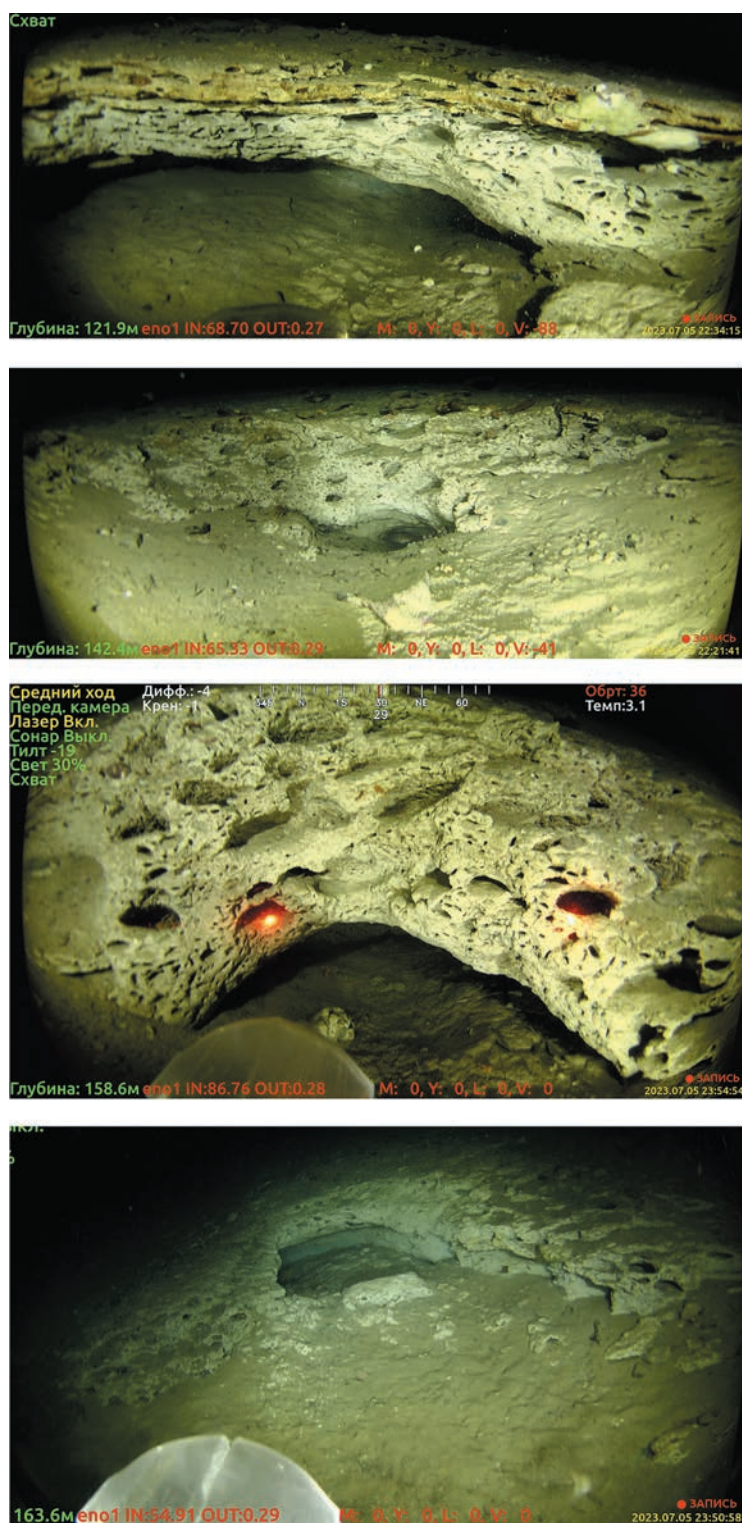


Рис. 2. Фрагменты грязевых вулканов и обнажающихся в них пористых глин в губе Малая Коса на глубинах 121.9, 142.4, 158.6 и 163.6 м (сверху вниз соответственно). Ширина инструмента для захвата грунта 7 см.

поверхности внутри центральных отверстий — кратеров — прятались коттоидные рыбы. Местами на отдельных окатанных обломках находились губки. Судя по высокой пористости отложений,

во время извержения грязевой смеси происходила разгрузка газа в пузырьковой форме. Выше и ниже указанных глубин грязевых выбросов не наблюдалось, что предполагает их сосредоточение в

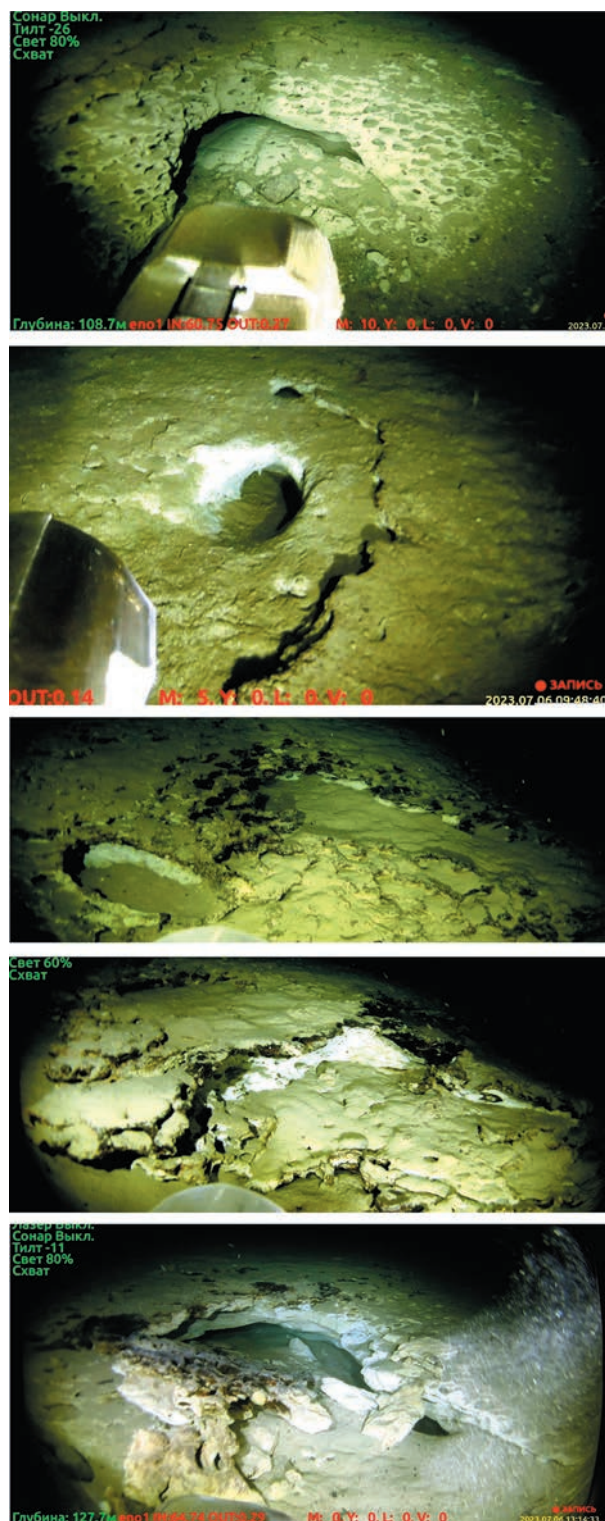


Рис. 3. Фрагменты грязевых вулканов и сопутствующих разрывных деформаций в пористых глинах в Горячинской губе на глубинах 108.7, 113.4, 126.5 и 127.7 м (сверху вниз соответственно). Ширина инструмента для захвата грунта 7 см.

зоне север-северо-восточного простирания шириной в первые десятки метров.

Второй участок с обширными проявлениями грязевого вулканизма обнаружен в Горячинской бухте в районе точки с координатами 55.07817° с.ш. и 109.10296° в.д., в 400–650 м от берега и 650 м от главного сместителя Северобайкальского разлома [8] (рис. 1). В 1 км южнее расположены Котельниковские термальные источники с температурой 71–81°C. Деформации дна на этом участке прослежены более детально, поэтому, очевидно, мы наблюдали их большее разнообразие (рис. 3). При первом же спуске ТНПА на глубине 132 м была отмечена разрывная структура в высокопористых глинах, аналогичная по внешнему виду тем, которые были описаны в точках между мысами Малая и Большая Косы. При подъеме до глубины 120.7 м весь крутопадающий склон был усеян грязевыми вулканами. Отложения в месте внедрения газонасыщенного флюида интенсивно трещиноваты. Местами отмечено выдавливание нижележащего валунно-галечного слоя, верх которого припорошен мягким илом. При первом погружении ТНПА грязевые структуры исчезли на глубине 110 м, произошло выполаживание склона до 7°. Всего было осуществлено шесть заходов на глубины от 162 до 91 м.

По результатам погружений на втором участке отмечено несколько особенностей в строении дна. По направлению к мысу Котельниковскому глубина озера уменьшается и грязевые вулканы встречаются на меньших глубинах (до 106 м). Структуры имеют кратеры диаметром от нескольких сантиметров до первых метров. Повсюду они сопровождаются хрупкими деформациями дна. Вмещающие глины имеют высокую пористость, в то время как в центральной части грязевых вулканов видна визуальна однородная масса (иногда с крупными обломками), излившаяся из ниже залегающих осадочных толщ. На нескольких интервалах между глубинами 125 и 153 м наряду с грязевыми вулканами зафиксированы обнаженные уступы крутизной более 60°, разделенные площадками с уклоном от 5° до 25°. Фауна макробеспозвоночных и рыб на поверхности осадков обедненная по сравнению с таковой в бухтах Солонцово́й и Малая Коса. Между тем присутствуют амфиподы и брюхоногие моллюски и местами на твердых поверхностях — колонии губок белого цвета.

Примечательным наблюдением в Горячинской губе на глубине 157.9 м была находка поля конусообразных построек, состоящих из окисленных мягких разуплотненных илистых осадков (рис. 4, верхнее фото). Холмики диаметром у основания и высотой по ~5 см имеют заостренную форму по сравнению с крупными формами грязевых вулканов. В вершинной части для них харак-

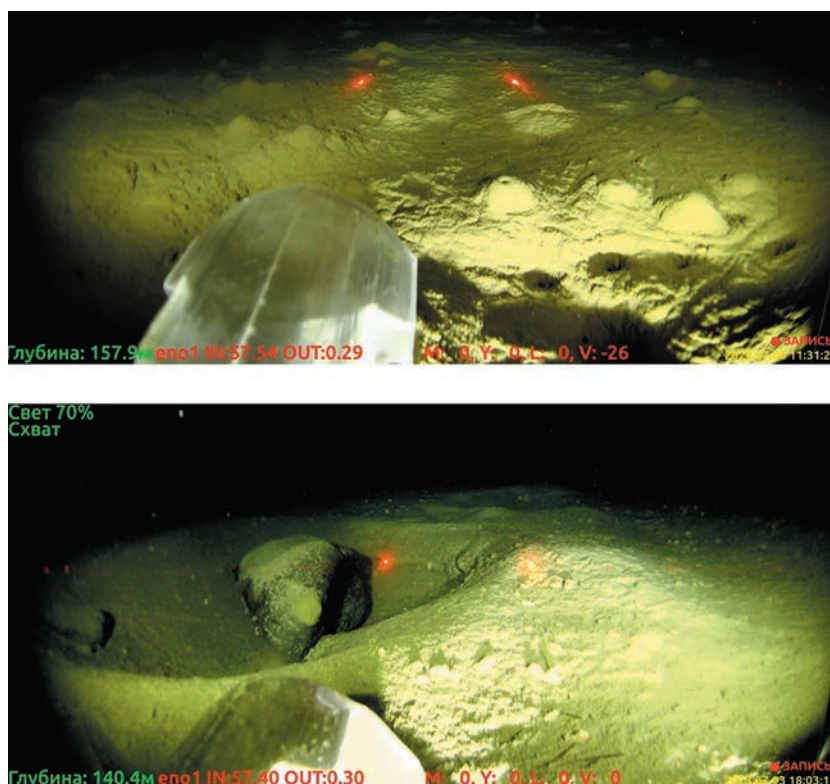


Рис. 4. Конусообразные постройки из мягких разуплотненных илистых осадков в Горячинской губе на глубине 157.9 м (вверху) и Солонцовской бухте на глубине 140.4 м (внизу). Валун в кратере, по-видимому, был выброшен под давлением из нижележащего слоя. Расстояние между красными лазерными лучами 20 см.

терно углубление в виде кратера. Предполагается, что грифоны могли быть созданы в результате выхода газа или минеральных вод. Подобные структуры более крупных размеров также наблюдались в мягких илах на глубинах 135–141 м в бухте Солонцовой (рис. 4, нижнее фото) вдоль прямолинейных разрывов напротив Солонцовской палеосейсмодислокации, приуроченной к Северобайкальскому разлому. Уменьшение размеров и количества конусообразных построек в Горячинской губе на глубине 161 м свидетельствует об их приуроченности к висячему крылу сбросового уступа в зоне динамического влияния Северобайкальского разлома.

Наличие навигационной системы позволило откартировать положение обнаруженных деформаций дна в Горячинской губе, которые выстраиваются в пять разрывов северо-восточного простирания. Намечаются также поперечные структуры, что в целом соответствует разломно-блоковой делимости земной коры в Байкальской рифтовой зоне (рис. 1, врезка в левом верхнем углу).

Проведенные исследования с помощью ТНПА позволили обнаружить новые области проявления грязевого вулканизма в мелководной зоне северной части оз. Байкал, сопровождаемого разрывными деформациями и выбросами газа. Об-

наруженные структуры приурочены к зоне динамического влияния Северобайкальского разлома, свидетельствуя о его активности в настоящее время. На недавнее извержение газонасыщенного флюида и грязи указывает нарушение не только глин, но и покрывающих их мягких илов. Кроме того, во многих местах дно залито грязевой массой. Необходимо продолжить изучение выявленных областей грязевого вулканизма и разрывных деформаций дна путем постановки комплексных геолого-геофизических исследований с батиметрическими измерениями рельефа дна и различными видами вещественного анализа образцов керна. Особый интерес представляют биологические исследования живых организмов с целью выяснения особенностей развития жизни в условиях абиотических изменений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность О.М. Хлыстову за обсуждение работы, а также Н.В. Максимовой, Т.А. Щербаковой и экипажу научно-исследовательского судна ЛИН СО РАН “И.Д. Папанин” за сотрудничество на борту корабля.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Подводная видеосъемка проведена в ходе совместных экспедиционных работ в рамках государственных заданий Института земной коры и Лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук на 2021–2025 гг. (проекты № FWEF-2021-0009, 0279-2021-0007, 0279-2021-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khlystov O.M., Minami H., Hachikubo A., Yamashita S., De Batist M., Nauds L., Khabuev A.V., Chenskiy A.G., Gubin N.A., Vorobyeva S.S.* Age of mud breccia from mud volcanoes in Academician Ridge, Lake Baikal // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2017. V. 8 (4). P. 923–932 (In Russian). <https://doi.org/10.5800/GT-2017-8-4-0324>
2. *Хлыстов О.М., Нишио Ш., Манаков А.Ю., Сугияма Х., Хабеев А.В., Белоусов О.В., Грачев М.А.* Опыт картирования кровли приповерхностных газовых гидратов озера Байкал и извлечение газа из них // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55 (9). С. 1415–1425.
3. *Khlystov O.M., De Batist M., Minami H., Hachikubo A., Khabuev A.V., Kazakov A.V.* The Position of Gas Hydrates in the Sedimentary Strata and in the Geological Structure of Lake Baikal // *World Atlas of Submarine Gas Hydrates in Continental Margins*. Eds. Mienert J.,
4. *Исаев В.П.* Грязевой вулкан Тельный в озере Байкал // *Известия ИГУ. Серия наук о Земле*. 2015. Т. 11. С. 30–37.
5. *Hachikubo A., Minami H., Sakagami H., Yamashita S., Krylov A., Kalmychkov G., Poort J., De Batist M., Manakov A., Khlystov O.* Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal // *Scientific reports*. 2023. V. 13. 4440. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31669-7>
6. *Ситникова Т.Я., Сиделева В.Г., Кияшко С.И., Земская Т.И., Механикова И.В., Хлыстов О.М., Хальзов И.А.* Сравнительный анализ сообществ макробеспозвоночных и рыб, ассоциированных с метановым и нефте-метановым сипами в абиссали оз. Байкал // *Успехи современной биологии*. 2017. Т. 137. № 4. С. 373–386.
7. *Денисенко И.А., Лунина О.В.* Сейсмогенные деформации Черемшано-Болсодейского участка Северобайкальского разлома // *Вопросы инженерной сейсмологии*. 2023. Т. 50. № 3. С. 17–43.
8. *Lunina O.V.* The digital map of the Pliocene–Quaternary crustal faults in the Southern East Siberia and the adjacent Northern Mongolia // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2016. V. 7 (3). P. 407–434 (In Russian). <https://doi.org/10.5800/GT-2016-7-3-0215>

NEW FINDINGS OF MUD VOLCANISM IN NORTHWEST COAST OF LAKE BAIKAL BASED ON UNDERWATER VIDEO RECORDING

O. V. Lunina^{a, #}, K. M. Kucher^b, T. V. Naumova^b, and T. Ya. Sitnikova^b

^a*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation*

^b*Limnological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: lounina@crust.irk.ru*

Presented by Academician of the RAS E.I. Gordeev August 8, 2023

We present new data on manifestations of mud volcanism accompanied by gas emissions in Lake Baikal. Brittle deformations of the bottom with traces of erupted liquefied sediments were found in the Malaya Kosa Bay and the Goryachinskaya Bay in the North Baikal depression at depths of 105–163.6 m. The deposits outcropping in the extended scarps and mud craters are mainly represented by highly-porous clays. In places there are ledges of boulder-pebble sediments. The areas of the mud volcanism distribution are confined to the damage North Baikal fault zone, indicating its current activity. Disturbance of the clays and soft sediments covering them indicates the recent eruption of gas-saturated fluid and mud. At depths of 157–162 m in the Goryachinskaya Bay, cone-shaped structures ~5 × 5 cm in size with a crater in the top part were found in them. Similar griffons were revealed in the Solontsovaya Bay along rectilinear faults opposite the paleoseismic rupture of the same name. It is necessary to continue studying the revealed shallow-water manifestations of mud volcanism and rupture deformations of the bottom by staging complex geological and geophysical studies.

Keywords: mud volcanism, gas, fault, underwater video recording, Lake Baikal

УДК 550.34

ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В ЛАПТЕВОМОРСКОМ РЕГИОНЕ СОГЛАСНО НОВЕЙШИМ СЕЙСМОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 2023 г. А. А. Крылов^{1,2,3,*}, Академик РАН Л. И. Лобковский^{1,2,3}, С. А. Ковачев¹, Б. В. Баранов¹,
Д. Д. Рукавишников¹, Н. В. Цуканов¹, К. А. Дозорова¹, член-корреспондент РАН И. П. Семилетов^{2,3}

Поступило 19.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принято к публикации 16.08.2023 г.

Представлены результаты анализа механизмов очагов и общего распределения эпицентров землетрясений в Лаптевоморском регионе. Для четырех групп скопления событий с известными механизмами очагов рассчитаны направления осей главных напряжений методом формальной инверсии напряжений. Выполнено сравнение распределений эпицентров землетрясений и мощности коры. Выявлено, что по сейсмологическим данным продолжение оси растяжения хребта Гаккеля на шельфе моря Лаптевых в настоящее время находится в окрестности группы срывов растяжения, вытянутой вдоль восточной границы цепи рифтов Анисин, Заря и Бельковско-Святоносский. Более древняя ось растяжения, расположенная вдоль группы срывов, маркирующих восточную границу системы Усть-Ленского и Омолыйского рифтов, и продолжающая ось хребта Гаккеля, в настоящее время гораздо менее активна, реализуя остаточные напряжения вблизи ее пересечения с Хатанга-Ломоносовской зоной разломов в северо-западной части шельфа и с Лено-Таймырской зоной пограничных поднятий — в юго-западной. Вблизи дельты р. Лена оси растяжения ориентированы вдоль Оленекской и Быковской протоков и границы Сибирской платформы, формируя условия растяжения в восточной части и сдвиговый режим в западной части окрестности дельты р. Лена.

Ключевые слова: Восточная Арктика, море Лаптевых, землетрясения, механизмы очагов, метод формальной инверсии напряжений, ось растяжения, срыв растяжения

DOI: 10.31857/S2686739723601783, **EDN:** ZPSWAN

Развитие глобальных и региональных сетей сейсмостанций, улучшение их регистрационных возможностей, а также накопление результатов локальных экспедиционных работ, приводит к возможности более детального изучения труднодоступных регионов, каким является и Лаптевоморский регион. Находясь с одной стороны на границе Евразийской и Североамериканской плит, а с другой стороны — в области перехода от оси спрединга хребта Гаккеля к континентальному рифтингу на шельфе моря Лаптевых, данный регион представляет особый интерес с сейсмологической и геодинамической точек зрения, что отразилось в проведении в последние годы ряда морских экспедиционных исследований [1–4]. Цели этих экспедиций включали в том числе и

поиск взаимосвязи явления массивированного выхода метана из морских осадков с сеймотектоническими процессами в регионе [5]. Результаты наблюдений с помощью донных сейсмостанций, наряду с актуальными каталогами глобальных и региональных сетей, выявили ряд новых закономерностей в распределении эпицентров землетрясений на шельфе моря Лаптевых [6].

В рамках настоящей работы помимо распределения эпицентров землетрясений анализировались и доступные решения механизмов очагов в регионе за период 1927–2021 гг., приведенные на рис. 1 а. По рисунку видно, что на шельфе, как и на хребте Гаккеля, преобладают сбросовые механизмы, причем они сконцентрированы, как и облако эпицентров, в восточной части в пределах Восточно-Лаптевоморской провинции горстов и грабенов. Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов расположена между центральной группой срывов растяжения, маркирующих восточную границу системы Усть-Ленского и Омолыйского рифтов, и группой срывов, вытянутой вдоль восточной границы цепи рифтов Анисин, Заря и Бельковско-Святоносский (рис. 1 б) [6]. Наиболее многочисленное облако эпицен-

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Тихоокеанский океанологический институт
им. В.И. Ильичева Российской академии наук,
Владивосток, Россия

³Томский государственный университет, Томск, Россия

*E-mail: artyomkrly@ocean.ru

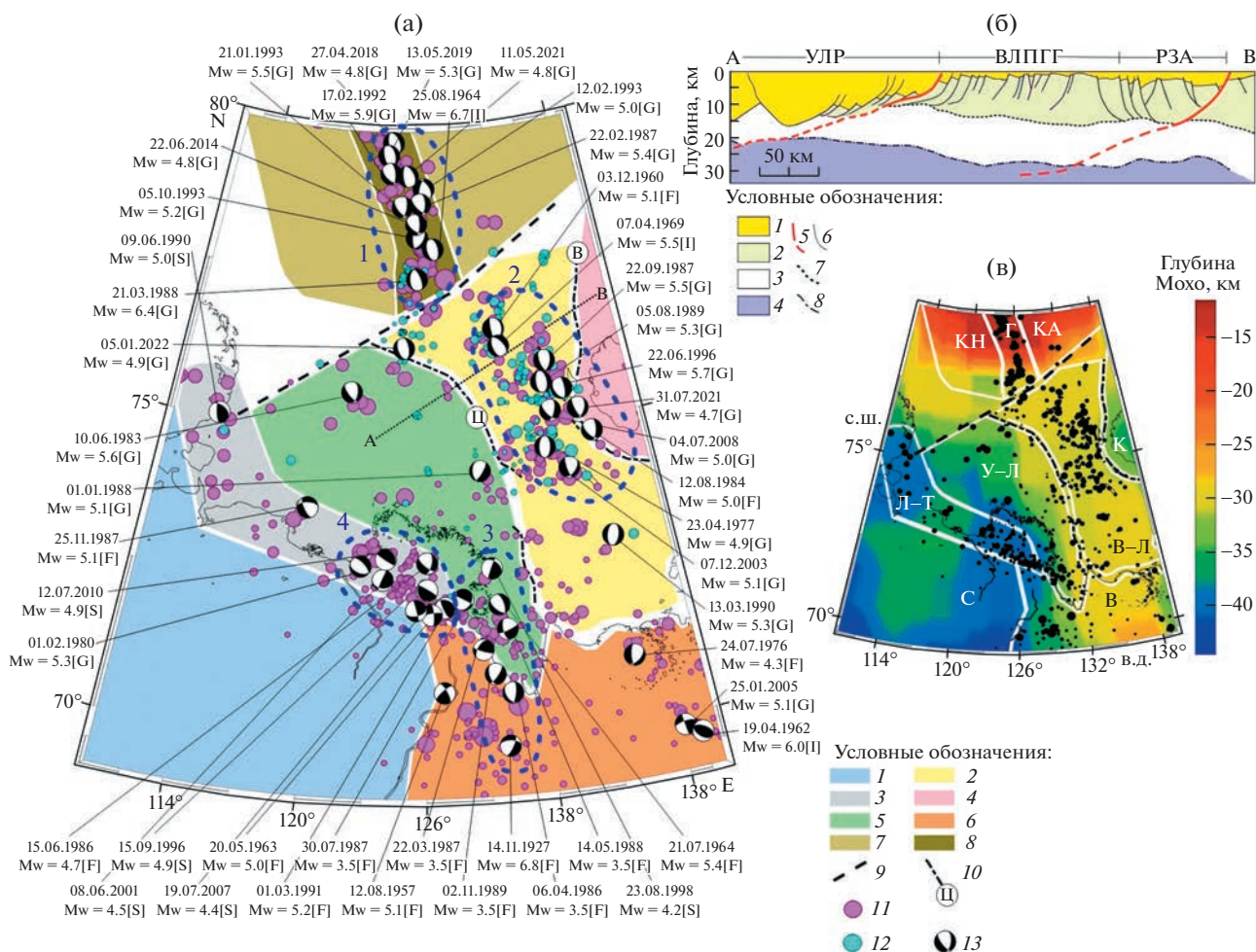


Рис. 1. (а) Структурная схема (по [6, 8, 9] с изменениями) и механизмы очагов Лаптевоморского региона. 1 – Сибирская платформа; 2 – Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов; 3 – Лено-Таймырская зона пограничных поднятий; 4 – Котельническое поднятие; 5 – Усть-Ленская рифтовая система; 6 – Верхоянская складчатая система; 7 – Евразийский бассейн; 8 – хребет Гаккеля; 9 – Хатанга-Ломоносовская зона разломов; 10 – срывы растяжения (Ц – центральная группа срывов, В – восточная группа срывов); 11 – эпицентры землетрясений из сводного каталога ЕГС РАН, ISC и USGS (1909–2020 гг.); 12 – эпицентры землетрясений, зарегистрированных донными сейсмостанциями [6]; 13 – механизмы очагов (источники: G – [10]; F – [11]; I – [12]; S – [7, 13]). Синей пунктирной линией выделены четыре группы механизмов очагов, использованных для расчета направлений осей главных напряжений методом формальной инверсии напряжений [14]. (б) Фрагмент интерпретированного разреза по сейсмическому профилю А–В (МАГЭ А4, по [15] с изменениями), положение профиля – на рис. 1(а). 1 – син- и пост-рифтовые отложения; 2 – верхняя кора; 3 – нижняя кора; 4 – верхняя мантия; 5 – основные срывы растяжения; 6 – листрические сбросы; 7 – граница Конрада; 8 – граница Мохоровичича. УЛР – Усть-Ленская рифтовая система; ВЛПГГ – Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов; РЗА – рифтовая зона Анжу. (в) Распределение глубины залегания границы Мохо по данным модели CRUST 1.0 [16]. Г – хребет Гаккеля, КН – котловина Нансена, КА – котловина Амундсена, У-Л – Усть-Ленская рифтовая система, В-Л – Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов, К – Котельническое поднятие, Л-Т – Лено-Таймырская зона пограничных поднятий; С – Сибирская платформа, В – Верхоянская складчатая система. Черные кружки – эпицентры землетрясений.

тров и концентрация событий со сбросовыми механизмами очагов, таким образом, расположены в направлении падения плоскости сместителя восточной группы срывов растяжения.

Отдельные события со сбросовым механизмом наблюдаются и в западной части шельфа в пределах Усть-Ленской рифтовой системы в направлении падения плоскости сместителя центральной

группы срывов. Они расположены, в основном, вблизи Хатанга-Ломоносовской зоны разломов на севере и вблизи дельты р. Лены и губы Буор-Хая на юге.

Стоит также упомянуть известное событие со взбросовым механизмом [7], которое локализовано в северо-восточной части Таймыра. Взбросовый механизм, видимо, обусловлен левосторон-

ним сдвигом по Хатанга-Ломоносовской зоне разломов на контакте с Сибирской платформой. Таким образом, реализуется сжатие, которое компенсирует растяжение в оси хребта Гаккеля.

Многочисленные эпицентры и известные механизмы очагов приурочены к Лено-Таймырской зоне пограничных поднятий, а также к северо-западной части Верхоянской складчатой системы. Особенно высока концентрация сейсмических событий в окрестностях дельты р. Лена — это узловая зона, где происходит контакт структур Сибирской платформы со структурами Усть-Ленской рифтовой системы и складчатыми областями, приуроченными к Лено-Таймырской зоне пограничных поднятий и Верхоянской складчатой системе. Известные механизмы очагов в окрестностях дельты р. Лена отличаются разнообразием, что говорит о сложном строении этой области, где рядом расположены блоки коры, характеризующиеся разным напряженным состоянием [17].

На рис. 1 в приведено положение границы Мохоровичича в Лаптевоморском регионе по данным модели CRUST 1.0 [16]. В целом оно согласуется с данными из других работ [15, 18, 19]. Видно, что лишь единичные эпицентры находятся в пределах Сибирской платформы, обладающей наиболее мощной корой (36–41 км). Исключением является повышенный уровень сейсмичности в Лено-Таймырской зоне пограничных поднятий, являющейся зоной контакта Сибирской платформы с Усть-Ленской рифтовой системой, а в юго-восточной части — еще и с Верхоянской складчатой системой.

Западная часть шельфа в пределах Усть-Ленской рифтовой системы характеризуется постепенным уменьшением мощности коры от 38 до 31 км по направлению от Сибирской платформы к центральной части шельфа. Вместе с тем, количество эпицентров здесь выше, чем в пределах Сибирской платформы, однако гораздо ниже, чем в пределах Восточно-Лаптевоморской провинции горстов и грабенов, которая характеризуется мощностью коры 29–31 км. Такая же корреляция между повышенной сейсмичностью и меньшей средней мощности коры наблюдается и при сравнении Сибирской платформы и Верхоянской складчатой системы. Далее на восток при резком переходе от Восточно-Лаптевоморской провинции горстов и грабенов с мощностью коры 29–31 км к Котельническому поднятию с мощностью коры 36–37 км также резко уменьшается и количество эпицентров землетрясений. Количество эпицентров на шельфе коррелирует также с мощностью осадочной толщи — согласно [15] осадочный чехол в пределах Усть-Ленской рифтовой системы гораздо мощнее, чем в Восточно-Лапте-

воморской провинции горстов и грабенов, а количество эпицентров заметно меньше.

На рис. 1 а выделены четыре наиболее многочисленные группы механизмов очагов (по 8–11 событий в каждой): первая группа соответствует южному сегменту хребта Гаккеля, вторая — Восточно-Лаптевоморской провинции горстов и грабенов, третья — Хараулахскому сегменту и северной части Верхоянского хребта, четвертая — юго-восточной части Лено-Таймырской зоны пограничных поднятий вдоль Оленекской протоки. Разделение области концентрации эпицентров в окрестности дельты р. Лена было выполнено в соответствии с выявленными в более ранних работах [17, 20] разными сейсмотектоническими характеристиками и напряженным состоянием для восточной и западной части этой области.

На рис. 2 а приведены треугольные диаграммы Фролиха [21], по которым можно визуальное продемонстрировать преобладающие типы механизмов очагов в четырех выделенных областях. Видно, что в первой и второй группах преобладают сбросовые механизмы очагов, в то время как в третьей и четвертой преобладающий тип механизмов выделить затруднительно.

Описанные четыре группы механизмов очагов использовались для расчета направлений осей главных напряжений методом формальной инверсии напряжений [14]. Использование этого метода позволяет сгруппировать механизмы очагов, чтобы рассчитать более точно локальное поле напряжений в определенной области, которое могло бы обеспечить наблюдаемое распределение ориентации плоскостей разрывов. В этом заключается преимущество такого подхода перед классическими индивидуальными решениями механизмов очагов отдельных землетрясений. На рис. 2 б продемонстрированы направления осей главных напряжений и доверительные интервалы для тех же четырех групп механизмов очагов по результатам расчетов с помощью программы Stressinverse 1.1.3 [14]. В табл. 1 приведены полученные параметры ориентации главных осей напряжений, а также приуроченный 4 областям тектонический режим согласно критериям из [22]: растяжение для первых трех областей и сдвиг для четвертой.

На рис. 2 в приведена предлагаемая схема геодинамических режимов в Лаптевоморском регионе. Концентрация большей части эпицентров землетрясений в пределах Восточно-Лаптевоморской провинции горстов и грабенов и сбросовых механизмов очагов вдоль цепи рифтов Анисин, Заря и Бельковского-Святоносский говорит о том, что в настоящее время активна восточная группа срывов, формирующая новую ось растяжения (ось 3 на рис. 2 в), расположенную к северо-востоку от оси хребта Гаккеля (ось 1 на рис. 2 в).

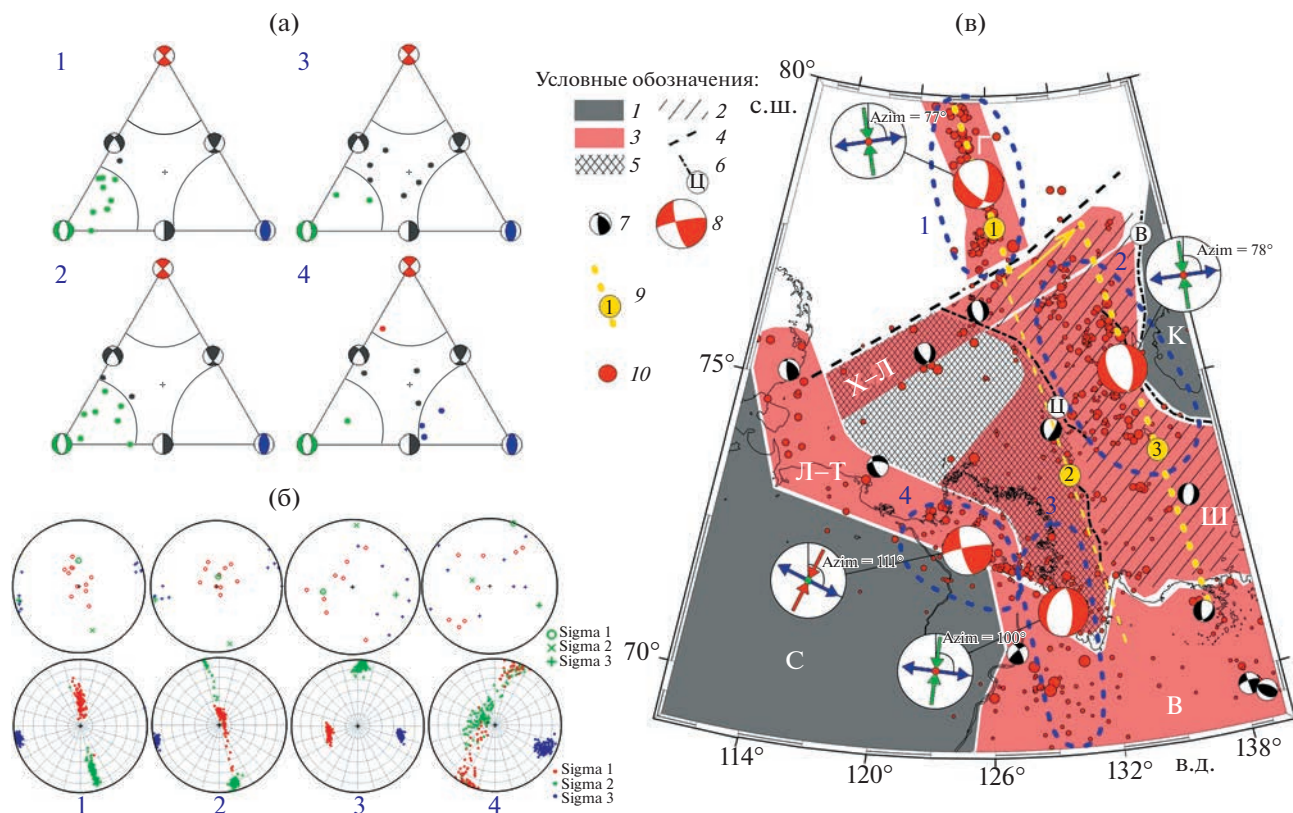


Рис. 2. (а) Треугольные диаграммы Фролиха [21] для четырех групп механизмов очагов, выделенных на рис. 1(а), с соответствующей нумерацией. (б) Направления осей главных напряжений и доверительные интервалы для тех же четырех групп механизмов очагов по результатам расчетов с помощью программы Stressinverse 1.1.3 [14]. (в) Схема геодинамических режимов в Лаптевоморском регионе. 1 – Сибирская платформа (С) и Котельническое поднятие (К); 2 – Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов; 3 – сейсмические пояса, приуроченные к: Л-Н – Лено-Таймырской зоне пограничных поднятий, Ш – основной части шельфа моря Лаптевых, Х-Л – зоне влияния Хатангско-Ломоносовской зоны разломов, В – Верхоянской складчатой системе, Г – хребту Гаккеля; 4 – Хатанга-Ломоносовская зона разломов; 5 – Усть-Ленская рифтовая система; 6 – срывы растяжения: Ц – центральная группа, В – восточная группа; 7 – механизмы отдельных очагов землетрясений; 8 – полученные с помощью программы Stressinverse 1.1.3 [14] оптимальные решения механизмов для четырех групп очагов, выделенных на рис. 1 а в областях, очерченных синей пунктирной линией и с соответствующими номерами; 9 – оси растяжения (относящиеся к: 1 – хребту Гаккеля, 2 – группе срывов Ц, 3 – к группе срывов В). Оптимальные решения механизмов сопровождаются врезками с демонстрацией азимутов горизонтальных составляющих главных осей напряжений; 10 – эпицентры землетрясений из сводного каталога ЕГС РАН, ISC и USGS, а также зарегистрированные донными сейсмостанциями.

Практически идентичные азимуты осей растяжения 1° и 3° , 77° и 78° соответственно, говорят о взаимосвязи геодинамических процессов, вызывающих растяжение коры в осях хребта Гаккеля и восточной группы срывов на шельфе. При этом более древняя ось растяжения (ось 2 на рис. 2 в), расположенная вдоль центральной группы срывов и продолжающая ось хребта Гаккеля, в настоящее время гораздо менее активна, реализуя остаточные напряжения вблизи ее пересечения с Хатанга-Ломоносовской зоной разломов в северо-западной части шельфа и с Лено-Таймырской зоной пограничных поднятий — в юго-западной. Интересен тот факт, что момент резкого замедления скорости спрединга в Евразийском бассейне соответствует изменению кинематики движения

мантийных потоков и, соответственно, литосферных плит в северо-западной части Тихого океана [23]. Тем не менее предположение о том, что смещение оси растяжения на шельфе моря Лаптевых может быть связано с изменением кинематики Тихоокеанской плиты, требует дальнейшего обоснования.

В южной части шельфа азимуты осей растяжения увеличиваются до 100° — 111° — это видно и по индивидуальным механизмам очагов отдельных землетрясений, и по результатам расчетов методом формальной инверсии напряжений для третьей и четвертой групп механизмов. В окрестности дельты р. Лена оси растяжения ориентированы вдоль Оленекской и Быковской проток и границы Сибирской платформы. При этом ре-

Таблица 1. Ориентация главных осей напряжений по результатам расчетов с помощью программы Stressinverse 1.1.3 [14] и тектонический режим (согласно критериям из [22]) для четырех участков коры, включающих группы событий с механизмами очагов, обозначенные на рис. 1 а, 2 в

Группа механизмов очагов	s1 (P)		s2 (B)		s3 (T)		R*	Тектонический режим согласно критериям из [22]
	Азимут (°)	Угол падения (°)	Азимут (°)	Угол падения (°)	Азимут (°)	Угол падения (°)		
1. Южный сегмент хребта Гаккеля	179	58	163	31	77	7	0.18	растяжение
2. Восточно-Лаптевоморская провинция горстов и грабенов	12	78	167	11	78	5	0.41	растяжение
3. Восточная часть дельты р. Лены и север Верхоянского хребта	81	54	4	9	100	35	0.69	растяжение
4. Центральная и западная часть дельты р. Лена	21	1	108	68	111	22	0.34	сдвиг

* $R = (s1 - s2)/(s1 - s3)$

лизуется режим растяжения в восточной части и сдвиговый в западной части окрестности дельты р. Лена.

В результате работы можно сформулировать следующие выводы:

1. Сейсмологические данные показывают, что продолжением оси растяжения спредингового хребта Гаккеля на шельфе моря Лаптевых в настоящее время является восточная группа срывов, вытянутая вдоль восточной границы цепи рифтов Анисин, Заря и Бельковско-Святоносский. При этом более древняя ось растяжения, расположенная вдоль центральной группы срывов, маркирующих восточную границу системы Усть-Ленского и Омолойского рифтов, и продолжающая ось хребта Гаккеля, в настоящее время гораздо менее активна, реализуя остаточные напряжения вблизи ее пересечения с Хатанга-Ломоносовской зоной разломов в северо-западной части шельфа и с Лено-Таймырской зоной пограничных поднятий — в юго-западной. При этом вблизи дельты р. Лена оси растяжения ориентированы вдоль Оленекской и Быковской протоков и границы Сибирской платформы, формируя условия растяжения в восточной части и сдвиговый режим в западной части окрестности дельты р. Лена.

2. Обе оси растяжения на шельфе моря Лаптевых, настоящая и прошлая, расположены в зонах резкого изменения мощности коры и концентрации очагов землетрясений. Это, в целом, соответствует выводам из работы [24] о повышенной сейсмичности в нижней коре в районах, где положе-

ние рифтовых систем сопровождается резкими изменениями мощности литосферы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания № FMWE-2021-0004 (анализ положения тектонических структур), при финансовой поддержке в рамках гранта РНФ № 23-17-00125 (определение ориентаций главных осей напряжений в Лаптевоморском регионе и геодинамическая интерпретация результатов), гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых № МК-45.2022.1.5 (описание распределения землетрясений в контексте анализа геоопасностей), гранта РНФ № 21-77-30001 (работа по установке геофизического оборудования в экспедициях), Министерства науки и образования (проект № 0211-2021-0010 и программа Приоритет-2030, рассмотрение зависимости выделения метана со дна и сейсмотектонических процессов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson Ö., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk, A. et al.* Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf // *Nature Communication*. 2017. V. 8. 15872. <https://doi.org/10.1038/ncomms15872>
2. *Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E.* Understanding the Permafrost—Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf // *Geosciences*. 2019. V. 9. 251. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060251>

3. Baranov B., Galkin S., Vedenin A., Dozorova K., Gebruk A., Flint M. Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna // *Geo-Marine Letters*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00367-020-00655-7>
4. Krylov A.A., Egorov I.V., Kovachev S.A., Ilinskiy D.A., Ganzha O.Y., Timashkevich G.K., Roginskiy K.A., Kulikov M.E., Novikov M.A., Ivanov V.N., et al. Ocean-Bottom Seismographs Based on Broadband MET Sensors: Architecture and Deployment Case Study in the Arctic // *Sensors*. 2021. V. 21. 3979. <https://doi.org/10.3390/s21123979>
5. Krylov A.A., Ananiev R.A., Chernykh D.V., Alekseev D.A., Balikhin E.I., Dmitrevsky N.N., Novikov M.A., Radiuk E.A., Domaniuk A.V., Kovachev S.A., et al. A Complex of Marine Geophysical Methods for Studying Gas Emission Process on the Arctic Shelf // *Sensors*. 2023. V. 23. 3872. <https://doi.org/10.3390/s23083872>
6. Крылов А.А., Лобковский Л.И., Рукавишников Д.Д., Баранов Б.В., Ковачев С.А., Дозорова К.А., Цуканов Н.В., Семилетов И.П. Новые данные о сейсмостектонике моря Лаптевых по наблюдениям донных сейсмостанций // Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 507. № 1. С. 98–103. <https://doi.org/10.31857/S2686739722601582>
7. Середкина А.И., Козьмин Б.М. Очаговые параметры Таймырского землетрясения 9 июня 1990 г. // ДАН. 2017. Т. 473. № 2. С. 214–217. <https://doi.org/10.7868/S0869565217060202>
8. Drachev S.S. Laptev Sea Rifted Continental Margin: Modern Knowledge and Unsolved Questions // *Polarforschung*. 2000. V. 68. № 1–3. P. 41–50.
9. Тектонографический атлас Восточной Арктики / Отв. ред.: О. В. Петров, М. Смеллор. — СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 2020. 152 с.
10. Global Centroid-Moment-Tensor (CMT) Project. Электронный ресурс. 2023. <http://www.globalcmt.org/>.
11. Fujita K., Kozmin B.M., Mackey K.G., Riegel S.A., McLean M.S., Imaev V.S. Seismotectonics of the Chersky seismic belt, eastern Russia (Yakutia) and Magadan district, Russia // *Geology, Geophysics and Tectonics of Northeastern Russia: a Tribute to Leonid Parfenov*. Stephan Mueller Special Publication Series. 2009. V. 4. P. 117–145.
12. ISC-GEM Global Instrumental Earthquake Catalogue. Thatcham, Berkshire, United Kingdom. Электронный ресурс. 2023. URL: <http://www.isc.ac.uk/>
13. Середкина А.И. Тензор сейсмического момента землетрясений Северного Верхоянья и шельфа моря Лаптевых / Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных. Материалы XII Международной сейсмологической школы 11–15 сентября 2017 г., Республика Казахстан. Обнинск: ФИЦ ЕГС РАН, 2017. С. 338–341.
14. Vavrycuk V. Iterative joint inversion for stress and fault orientations from focal mechanisms // *Geophysical Journal International*. 2014. V. 199. P. 69–77. <https://doi.org/10.1093/gji/ggu224>
15. Drachev S.S., Mazur S., Campbell S., Green C., Shkarubo S.I., Tishchenko A. Crustal architecture of the Laptev Rift System in the East Siberian Arctic based on 2D long-offset seismic profiles and gravity modelling // *Petroleum Geoscience*. 2018. V. 24. P. 402–413. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-143>
16. Laske G., Masters G., Ma Z., Pasyanos M. Update on CRUST1.0 – A 1-degree Global Model of Earth's Crust, *Geophys. Res. Abstracts*, 15, Abstract EGU2013-2658, 201.
17. Имаева Л.П., Гусев Г.С., Имаев В.С. Динамика рельефа и сейсмостектоническая активизация новейших структур дельты р. Лена // *Геотектоника*. 2019. № 5. С. 62–77. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019562-77>
18. Cherepanova Y., Artemieva I.M., Thybo H., Chemia Z. Crustal structure of the Siberian craton and the West Siberian basin: An appraisal of existing seismic data // *Tectonophysics*. 2013. V. 609. P. 154–183. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.05.004>
19. Пискарев А.Л. Арктический бассейн (геология и морфология). СПб.: ВНИИОкеангеология, 2016. 291 с.
20. Сейсмостектоника северо-восточного сектора Российской Арктики / Под ред. Л.П. Имаевой, И.И. Колодезникова. Ин-т земной коры СО РАН, Ин-т геологии алмаза и благородных металлов СО РАН. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2017. 134 с.
21. Frohlich C. Triangle diagrams: ternary graphs to display similarity and diversity of earthquake focal mechanisms // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1992. V. 75. P. 193–198.
22. Zoback M.-L. First- and Second-Order Patterns of Stress in the Lithosphere: The World Stress Map Project // *Journal of Geophysical Research*. 1992. V. 97. № B8. P. 11703–11728.
23. Лобковский Л.И., Кононов М.В., Шипилов Э.В. Геодинимические причины возникновения и прекращения кайнозойских сдвиговых деформаций в Ханта-Ломоносовской разломной зоне (Арктика) // Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 1. С. 82–87. <https://doi.org/10.31857/S2686739720050102>
24. Sloan R.A., Jackson J.A., McKenzie D.M., Priestley K. Earthquake depth distributions in central Asia, and their relations with lithosphere thickness, shortening and extension // *Geophysical Journal International*. 2011. V. 185. P. 1–29. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04882.x>

GEODYNAMIC REGIMES IN THE LAPTEV SEA REGION ACCORDING TO THE LATEST SEISMOLOGICAL DATA

**A. A. Krylov^{a,b,c,#}, Academician of the RAS L. I. Lobkovsky^{a,b,c}, S. A. Kovachev^a, B. V. Baranov^a,
D. D. Rukavishnikova^a, N. V. Tsukanov^a, K. A. Dozorova^a,
and Corresponding Member of the RAS I. P. Semiletov^{b,c}**

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russian Federation*

^c*Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: artyomkrlyv@ocean.ru*

The results of the analysis of focal mechanisms and the general distribution of earthquake epicenters in the Laptev Sea region were presented. For four groups of clusters of events with known focal mechanisms, the directions of the principal stress axes were calculated by the formal stress inversion method. The distributions of earthquake epicenters and crustal thickness were compared. It has been revealed that, according to seismological data, the prolongation of the extension axis of the Gakkel Ridge on the Laptev Sea shelf is currently located in the vicinity of the group of extension detachments, which is extended along the eastern boundary of the Anisin, Zarya, and Belkovsko-Svyatonosky rift chains. The older extension axis, located along the group detachments marking the eastern boundary of the Ust-Lena and Omoloy rift systems, and continuing the axis of the Gakkel Ridge, is currently much less active, realizing residual stresses near its intersection with the Khatanga-Lomonosov fault zone in the northwestern parts of the shelf and with the Lena-Taimyr zone of boundary uplifts – in the southwestern. Near the Lena delta extension axes are oriented along the Olenekskaya and Bykovskaya channels and the border of the Siberian Platform, forming the extension conditions in the eastern part and the strike-slip regime in the western part of the vicinity of the Lena delta.

Keywords: Eastern Arctic, Laptev Sea, earthquakes, focal mechanisms, formal stress inversion, extension axis, extension detachment

УДК [552.3+564.581]:551.762(571.56)

ПЕРВАЯ НАХОДКА ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ТОАР-РАННЕААЛЕНСКИХ БЕЛЕМНИТОВ В КИМБЕРЛИТАХ ТРУБКИ ОБНАЖЕННАЯ (СЕВЕРО-ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

© 2023 г. О. С. Дзюба^{1,*}, В. С. Гриненко², М. Г. Ощепкова²,
член-корреспондент РАН Б. Н. Шурыгин¹

Поступило 29.06.2023 г.
После доработки 31.07.2023 г.
Принято к публикации 04.08.2023 г.

В кимберлитах трубки Обнаженная Куойкского кимберлитового поля (северо-восток Сибирской платформы, Оленекское поднятие) впервые обнаружен фрагмент ростра представителя тоар-раннеааленских (конец ранней—начало средней юры) белемнитов — *Arcobelus* cf. *krumholzi* (Sachs, 1970). Показано, что ранее известные отсюда находки белемнитов, датированные поздней юрой или ранним мелом, могут иметь байос-батский (среднеюрский) возраст. На диапазон существования белемнитов рода *Arcobelus* приходится этап кимберлитового магматизма в 177 ± 1.5 млн лет, недавно установленный на северо-востоке Сибирского кратона по данным U–Pb-геохронологии. Предполагаемый позднебайосский—раннебатский возраст ранее найденного в кимберлитах трубки Обнаженная представителя рода *Pachyteuthis* согласуется с $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датировкой (167 млн лет) и одной из палеомагнитных датировок (168 ± 11 млн лет) по этой трубке. Учитывая новые данные по белемнитам, на палеогеографических схемах северо-востока Сибирской платформы в тоар-раннеааленском интервале внутреннюю часть шельфа следует распространять на территорию Куойкского кимберлитового поля.

Ключевые слова: кимберлиты, белемниты, Якутская алмазоносная провинция, стадии тектономагматической активизации, юрский период

DOI: 10.31857/S2686739723601394, EDN: SDWPYI

Трубка Обнаженная относится к Куойкскому кимберлитовому полю Якутской алмазоносной провинции и приурочена к Оленекскому поднятию на северо-востоке Сибирской платформы, вскрываясь в береговом скальном выходе на р. Куойка (левый приток реки Оленек) в 3.5 км от устья (рис. 1). Несмотря на то что эта трубка алмазоносной не является, особое внимание к ней обусловлено выходом кимберлитовых образований непосредственно на поверхность (высота обнажения до 15 м), что мало характерно для Сибирской платформы, а также обилием глубинных

и коровых ксенолитов. Трубка Обнаженная относительно близко расположена к крупной шовной зоне земной коры, разделяющей Биректинский блок и Экицкий ороген. Она прорывает породы Биректинского гранит-зеленокаменного террейна и перекрывающий их осадочный чехол, выходя на дневную поверхность посреди поля верхневендско-нижнекембрийских отложений [1]. Кимберлиты содержат ксенолиты мантийных эклогитов, перидотитов, вендских и кембрийских осадочных преимущественно карбонатных пород, а также ксенолиты пермских терригенных осадочных пород с растительными остатками плохой сохранности, триасовых траппов и фрагменты ростров белемнитов [2].

Возраст кимберлитов Куойкского поля, определенный U–Pb-методом по циркону, варьирует от 157 млн лет (трубка Дьянга) до 147.7 млн лет (трубка Слюдянка) [3, 4]. По данным SHRIMP U–Pb-датирования по перовскитам штока Монтичеллитовый и дайки Великан, возраст установ-

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия

*E-mail: dzubaos@ipgg.sbras.ru



Рис. 1. Местонахождение трубки Обнаженная, из кимберлита которой происходит новая находка белемнита.

лен в диапазоне 170–128 млн лет [5]. Позднее возраст прорыва ряда кимберлитовых трубок Куойкского поля был определен U–Pb-методом по перовскитам в диапазоне 171–156 млн лет, что, как считается, соответствует последнему (средне-позднеюрскому) эпизоду кимберлитового магматизма в Якутской алмазонасной провинции [6], связанному с происходившими здесь субдукционными процессами, которые сопровождали аккрецию Омогонского, Колымского и окружающих их террейнов [7]. Примечательно, что U–Pb-возраст (“перовскитовый”) трубки Слюдянка (161.8 ± 5.6 млн лет) оказался на 14.1 ± 5.6 млн лет древнее U–Pb-возраста (“цирконового”). Методом треков U для этой же трубки получен возраст 147 ± 6 млн лет [8], хотя при таком подходе нельзя исключить “омолаживающий” результат вследствие уничтожения следов треков под влиянием высокотемпературных магматических или гидротермально-метасоматических воздействий. В трубке Обнаженная цирконы не найдены, U–Pb-датировки отсутствуют, в связи с чем ее возраст остается предметом многочисленных дискуссий.

По кимберлитам трубки Обнаженная получена Rb–Sr-датировка 161 млн лет и ряд K–Ar-датировок: 418 ± 14 млн лет, 288 ± 10 млн лет, 205 ± 10 млн лет, 185 ± 10 млн лет [1, 9]. По палеомагнитным данным, одно из полученных значений возраста трубки соответствует 168 ± 11 млн лет, другое – 151 ± 14 млн лет [7]. Близкий к первому значению возраст – 167 млн лет – показала датировка слюды из деформированной флогопит-амфиболовой породы $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом [10]. Сообщалось также о находках в кимберлитах этой трубки белемнитов позднеюрского-раннемелового возраста [2, 11–13], что является существенным при обсуждении времени прорыва, однако находится в противоречии с имеющимися геохронологическими датировками. Но-

вая находка белемнита меняет сложившиеся представления о палеонтологических свидетельствах возраста трубки Обнаженная и ставит вопрос о необходимости ревизии имеющихся данных по белемнитам.

В ходе проведенных в 2022 г. исследований по изучению ксенолитов в кимберлитах трубки Обнаженная М.Г. Ощепковой непосредственно в кимберлитовой породе был найден экземпляр верхней части ростра белемнита (рис. 2). Этот экземпляр, включающий альвеолу, был выпилен из породы и диагностирован О.С. Дзюба как *Arcoabelus* cf. *krimholzi* (Sachs, 1970) – представитель ранних Megateuthididae. На семейственную принадлежность указывает хорошо выраженная коническая форма ростра начальных стадий онтогенеза, видимая в продольном сечении (рис. 2 г, д). Довольно крупный размер ростра (спинно-брюшной диаметр порядка 26 мм) позволяет предположить его принадлежность к добайосским представителям Megateuthididae, поскольку в арктических разрезах поздние Megateuthididae (байос–бат) представлены исключительно мелко- и средне-размерными *Paramegateuthis* [14]. Среди ранних Megateuthididae, остатки которых встречаются на севере России, существенно сжатым с боков (боковой диаметр <85% спинно-брюшного диаметра) и при этом крупным ростром обладали редкие виды, а именно тоар-раннеааленские *A. krimholzi*, *Rarobelus gigantoides* (Pavlov, 1914) и тоарский *R. obscurus* (Nal'njaeva, 1970). Однако у представителей рода *Rarobelus* поперечное сечение у спинного края более широкое по сравнению с брюшным за счет развития брюшно-боковых уплощений [15], чего не наблюдается у исследуемого экземпляра. Вместо этого имеются признаки овальной формы поперечного сечения до слегка расширенной у брюшного края (рис. 2 б), что вполне характерно для *A. krimholzi* ([16],

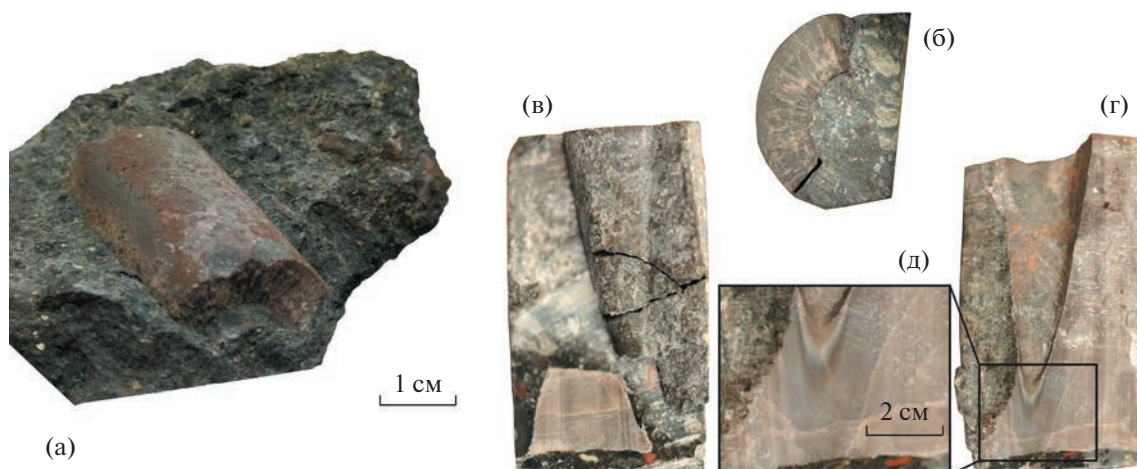


Рис. 2. Белемнит *Arcobelus* cf. *krimholzi* (Sachs, 1970) из трубки Обнаженная, экз. ГЕОХРОН, № 2119/1: (а) фрагмент верхней части ростра в кимберлитовой породе до препарирования; (б) поперечное сечение у переднего края; (в)–(д) продольные расколы и увеличенный фрагмент одного из них.

табл. I, фиг. 7). Вид широко распространен в верхах нижнего тоара (начиная с аммонитовой зоны *Naugoceras falciferum*) – нижнем аалене на севере Сибири (включая бассейн р. Оленек) и Охотском побережье [16]. Вследствие неполной сохранности исследуемого белемнита другие отличительные признаки *Arcobelus* и *Rarobelus* (степень удлиненности ростра, величина альвеолярного угла в спинно-брюшной плоскости) не могут быть предметом обсуждения в настоящем исследовании. По этой же причине белемнит определен в открытой номенклатуре.

Впервые в кимберлитовой брекчии из трубки Обнаженная белемнит (послеальвеолярная часть ростра) был обнаружен В.А. Милашевым и определен Н.И. Шульгиной при консультации В.И. Бодылевского и Г.Я. Крымгольца как *Pachyteuthis* (?) sp. ([11], рис. 1, 2). Возраст рода *Pachyteuthis* (семейство *Cylindroteuthididae*) в то время рассматривался в диапазоне поздней юры–раннего мела. Сейчас хорошо известно о первом появлении представителей этого рода в середине байоса (средняя юра), в том числе и на севере Сибири ([14] и др.). В частности, судя по изображению и описанным характеристикам размера, формы и удлиненности сохранившейся части ростра, поперечного сечения, брюшной борозды и осевой линии, рассматриваемый экземпляр не имеет принципиальных отличий от позднебайосского-раннебатского вида *P. optima* Sachs et Naljaeva, 1966 и вполне может ему принадлежать. Хорошо выраженная в альвеолярной части субтрапещевидная форма поперечного сечения ростра этого вида в послеальвеолярной части приобретает округленно-прямоугольные черты ([12], табл. II, фиг. 4б; и др.). Вероятно, что именно форма поперечного сечения служила главным основанием

для видовой интерпретации белемнита. Так, предполагалась его принадлежность к раннемеловому виду *P. subrectangulata* (Blüthgen, 1936) [13], от которого он, однако, хорошо отличается субконической формой ростра. В.Н. Саксом и Т.И. Нальняевой [12] белемнит был отнесен к *Simobelus* cf. *insignis* (= *Pachyteuthis* (*Simobelus*) cf. *insignis* sp. nov. auct.) и тем самым считался волжским (позднеюрским). Однако вид *S. insignis* (Sachs et Naljaeva, 1966) заметно короче. Учитывая, что полная длина послеальвеолярной части остается неизвестной, заслуживает внимания вопрос принадлежности белемнита к более вытянутым формам цилиндротеутидид из рода *Lagonibelus* (к наиболее крупным его представителям). Так, существенно удлиненной привершинной частью субконической формы характеризуется весьма крупный ростр кимериджского вида *L. sarygulensis* (Krimholz, 1929), однако этот вид не известен восточнее Енисей-Хатангского прогиба, а его ростр все же более округл в сечении [17]. Из проведенного анализа можно заключить, что довольно уверенно белемнит диагностируется до рода и при этом наиболее близок к виду *Pachyteuthis optima*. В настоящей работе с учетом неполной сохранности ростра он переопределен как *P. cf. optima*.

В общей сложности три фрагмента разных ростров, не считая осколков, в кимберлитах трубки Обнаженная обнаружены Б.А. Мальковым [2, 13]. Один из экземпляров определен В.А. Густомесовым [13] как представитель позднеюрско-раннемелового рода *Arctoteuthis* (= *Cylindroteuthis* (*Arctoteuthis*) auct.). Заключение о принадлежности к *Arctoteuthis* сделано на основании округлого (не сдавленного с боков) поперечного сечения ростра взрослой стадии онтогенеза и сильно удлиненной

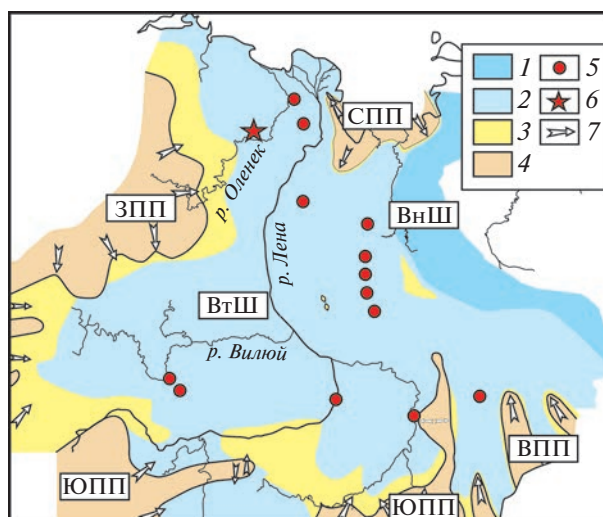


Рис. 3. Палеогеографическая схема тоара-раннего бата Восточно-Сибирского осадочного бассейна по [20] с изменениями. 1 – внешний шельф (море, относительно глубоководная часть) (ВнШ); 2 – внутренний шельф (море, мелководная часть) (ВтШ); 3 – аллювиально-озерно-болотные обстановки; 4 – области сноса (питающие провинции: ЗПП – западная, ЮПП – южная, ВПП – восточная, СПП – северная); 5 – местонахождения современных выходов на поверхность однотипных глинистых и песчано-глинистых морских образований тоара-нижнего аалена Вилюйского палеобассейна (сунтарская свита и сходные с ней толщи) по восточному и южному контурам зоны распространения таких выходов; 6 – местонахождение трубки Обнаженная; 7 – основные направления транзита обломочного материала в пределах абриса питающих провинций.

веретеновидной формы ростра начальной стадии. Позднее было опубликовано изображение этого экземпляра ([2], фототабл., фиг. б, в), по которому видно, что это фрагмент послелеальвеолярной части ростра (длина образца не превышает 20 мм) с диаметром около 10 мм. Ввиду отсутствия альвеолярной части ростра и его заднего конца неясно, какой именно интервал послелеальвеолярной части попал в кимберлит. Удлиненность ростра начальной стадии на имеющемся отрезке продольного раскола вряд ли показательна для установления рода цилиндротеутидид, если исключить из рассмотрения представителей подсемейства *Simobelinae*, также обладавших веретеновидным начальным ростром, однако более коротким [18]. Близкое к округлой форме поперечное сечение попадает в пределы изменчивости родов *Cylindroteuthis*, *Pachyteuthis*, *Lagonibelus* и *Communicobelus*, два первых из которых впервые появляются в байосе [14]. Соответственно с уверенностью можно судить лишь о принадлежности рассматриваемого экземпляра к семейству *Cylindroteuthididae*. Обращает на себя внимание, что все встреченные в кимберлитах фрагменты ростров найдены непосредственно в кимберлитовой породе. На этом основании был сделан вывод о внедрении кимберлитов в слабо литифицированный и обводненный осадок, в связи с чем ростры легко отделялись от вмещающей породы [13].

На диапазон существования белемнитов рода *Arcobelus* (тоар-ранний аален), представитель которого впервые обнаружен в кимберлитах трубки

Обнаженная, приходится этап кимберлитового магматизма в 177 ± 1.5 млн лет (поздний тоар) на северо-востоке Сибирского кратона, недавно установленный на основе U–Pb-датирования цирконов при изучении алмазоносных россыпей бассейна р. Эбелях (восточный склон Анабарского щита) [19]. Между тем предполагаемый позднебайосский-раннебатский возраст ранее найденного в трубке Обнаженная представителя рода *Pachyteuthis*, определенного в настоящей работе как *P. cf. optima*, согласуется с одной из датировок по палеомагнитным данным (168 ± 11 млн лет [7]) и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датировкой (167 млн лет [10]) кимберлитов по трубке Обнаженная, с наибольшей степенью вероятности указывающими на раннебатский возраст образования кимберлитов.

Поскольку трубка Обнаженная выходит на поверхность в окружении верхневендских–нижнекембрийских пород, на большинстве палеогеографических схем тоарских, ааленских и байосских палеобассейнов Сибири зоны морских палеоакваторий не распространялись в район Куойкского кемберлитового поля. Лишь иногда гипотетически на палеогеографических схемах Восточно-Сибирского осадочного бассейна внутренняя часть шельфа была распространена и на этот район, хотя в целом для тоар-раннебатского времени здесь предполагалась зона неустойчивого положения береговой линии [20]. Основанием для данной гипотезы служили косвенные признаки – экстраполированные на территорию Куойк-

ского поля изолинии песчанистости по результатам анализа распространения песчаных фаций в разрезах юры палеодельт мелких водотоков на северо-западном борту Палеовиллюйского залива. Учитывая рассмотренные выше находки, следует откорректировать существующие палеогеографические схемы тоар-раннебатского интервала северо-востока Сибирской платформы (рис. 3). Исследуемое местонахождение является важным свидетельством масштабности исчезновения следов морских ингрессий в геологической летописи.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию ИГАБМ СО РАН (проекты FUEM-2019-0001, FUEM-2019-0003) и ИНГГ СО РАН (проект FWZZ-2022-0004) и профинансирована Минобрнауки России. Комплексный анализ палеонтологических, геохронологических и палеогеографических данных выполнен за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-00228, <https://rscf.ru/project/22-17-00228/>, на базе ИНГГ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сметанникова Л.И., Гриненко В.С., Маланин Ю.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Анабаро-Виллюйская. Лист R-51 — Джарджан. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2013. 397 с., 9 вкл.
2. Мальков Б.А. Белемниты и эколиты в кимберлитах трубки Обнаженной на Оленекском поднятии (Якутия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2008. № 6. С. 12–14.
3. Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харькив А.Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Доклады АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 175–179.
4. Агашев А.М., Похиленко Н.П., Толстов А.В. и др. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутской алмазоносной провинции // ДАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 95–99.
5. Кинни П.Д., Гриффин Б.Дж., Хеамен Л.М. и др. Определение U–Pb возрастов перовскитов из якутских кимберлитов ионно-ионным масс-спектрометрическим (SHRIMP) методом // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 1. С. 91–99.
6. Sun J., Liu C.-Z., Tappe S., et al. Repeated kimberlite magmatism beneath Yakutia and its relationship to Siberian flood volcanism: Insights from in situ U–Pb and Sr–Nd perovskite isotope analysis // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. V. 404. P. 283–295.
7. Blanco D., Kravchinsky V.A., Konstantinov K.M., Kabin K. Paleomagnetic dating of Phanerozoic kimberlites in Siberia // J. Appl. Geophys. 2013. V. 88. P. 139–153.
8. Комаров А.Н., Илупин И.П. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные методом треков // Геохимия. 1978. № 7. С. 1004–1014.
9. Брахфогель Ф.Ф. Геологические аспекты кимберлитового магматизма северо-востока Сибирской платформы. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР, 1984. 128 с.
10. Соловьева Л.В., Калашиникова Т.В., Костровицкий С.И. и др. Флогопитовые и флогопит-амфиболовые парагенезисы в литосферной мантии Биректинского террейна Сибирского кратона // ДАН. 2017. Т. 475. № 3. С. 310–315.
11. Милашев В.А., Шульгина Н.И. Новые данные о возрасте кимберлитов Сибирской платформы // Доклады АН СССР. 1959. Т. 126. № 6. С. 1320–1322.
12. Сакс В.Н., Нальняева Т.И. Верхнеюрские и нижнемеловые белемниты севера СССР. Роды *Pachyteuthis* и *Acroteuthis*. М.: Наука, 1966. 260 с.
13. Мальков Б.А., Густомесов В.А. Юрская фауна в кимберлитах Оленекского поднятия и возраст кимберлитового вулканизма на северо-востоке Сибирской платформы // Доклады АН СССР. 1976. Т. 229. № 2. С. 435–438.
14. Dzyuba O.S., de Lagausie B. New belemnites (Mega-teuthididae, Cylirodeuthididae) from the Bajocian and Bathonian of the Yuryung-Tumus Peninsula, northern Siberia, Russia and their palaeobiogeographic implications // Paläont. Z. 2018. V. 92. P. 87–105.
15. Dzyuba O.S., Weis R., Nalnjaeva T.I., Riegraf W. *Rarobelus* nom. nov. from the Boreal Toarcian–Aalenian and its systematic position (Belemnitida, Belemnitina, Megateuthididae) // N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 2015. V. 275. № 3. P. 305–315.
16. Сакс В.Н., Нальняева Т.И. Ранне- и среднеюрские белемниты Севера СССР. *Nannobelinae*, *Passaloteuthinae* и *Hastitidae*. М.: Наука, 1970. 228 с.
17. Дзюба О.С. Белемниты (Cylirodeuthidae) и биостратиграфия средней и верхней юры Сибири. Новосибирск: Гео, 2004. 203 с.
18. Дзюба О.С. Подсемейства в составе Cylirodeuthidae (Belemnitida) // Новости палеонтологии и стратиграфии. Вып. 16–17. Прил. к журналу “Геология и геофизика”. 2011. Т. 52. С. 103–108.
19. Мальковец В.Г., Шацкий В.С., Дак А.И. и др. Свидетельства многоэтапности и полихронности щелочно-ультраосновного мезозойского магматизма в районе алмазоносных россыпей бассейна реки Эбелях (восточный склон Анабарского щита) // Доклады РАН. Науки о земле. 2021. Т. 496. № 1. С. 49–54.
20. Гриненко В.С., Князев В.Г., Девятков В.П. Палеогеография позднего триаса и юры востока Сибирской платформы и складчатого обрамления // Вестник Госкомгеологии. 2012. № 1 (11). С. 63–79.

THE FIRST RECORD OF A REPRESENTATIVE OF THE TOARCIAN-EARLY AALENIAN BELEMNITES IN KIMBERLITES OF THE OBNAZHENNAYA PIPE (NORTHEASTERN SIBERIAN PLATFORM)

O. S. Dzyuba^{a, #}, V. S. Grinenko^b, M. G. Oshchepkova^b,
and Corresponding Member of the RAS B. N. Shurygin^a

^a*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: dzyubaos@ipgg.sbras.ru*

Belemnites of the Obnazhennaya pipe of the Kuoika kimberlite field (northeastern Siberian Platform, Olenyok uplift), a rostrum fragment of a representative of Toarcian–Early Aalenian (latest Early Jurassic–earliest Middle Jurassic) belemnites was found for the first time, namely *Arcobelus* cf. *krimholzi* (Sachs, 1970). It is shown that belemnite records previously known from here and dated to the Late Jurassic or Early Cretaceous, may be of Bajocian–Bathonian (Middle Jurassic) age. The stage of kimberlite magmatism of 177 ± 1.5 Ma, recently established in the northeastern part of the Siberian craton according to U–Pb geochronological data, falls on the time of the existence of belemnites of the genus *Arcobelus*. The estimated Late Bajocian–Early Bathonian age of the representative of the genus *Pachyteuthis* previously found in kimberlites of the Obnazhennaya pipe is consistent with the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age (167 Ma) as well as with the age based on some paleomagnetic data (168 ± 11 Ma) reported for the pipe. In the paleogeographic schemes of the northeastern part of the Siberian Platform during the Toarcian–Early Bathonian interval, the inner part of the shelf should be extended to the territory of the Kuoika kimberlite field, taking into account the new data on belemnites.

Keywords: kimberlites, belemnites, Yakutian kimberlite province, stages of tectono-magmatic activation, Jurassic Period

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ДАТИРОВАНИЯ И ОЦЕНКА СКОРОСТИ РОСТА СПЕЛЕОТЕМА ПЕЩЕРЫ ВОРОНЦОВСКАЯ (КРАСНОДАРСКИЙ КРАЙ)

© 2023 г. Д. А. Гавришкин^{1,*}, Ф. Е. Максимов², А. М. Пасенко¹, Р. В. Веселовский¹

Представлено академиком РАН Л. Н. Когарко 03.07.2023 г.

Поступило 03.07.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Спелеотеми являются уникальными архивами информации о климате, геомагнетизме и экологических обстановках прошлого и в последние два десятилетия успешно использовались для палеоклиматических и палеомагнитных исследований. Уникальность этих геологических объектов заключается в особенностях их формирования и сохранения широкого спектра геохимических, геологических и геофизических прокси, и в возможности получать временные ряды соответствующих характеристик с высоким разрешением, в частности, с использованием изотопно-геохронологических методов датирования и приростной хронологии. В настоящей работе представлены результаты определения возраста спелеотема Vor из Воронцовской пещеры (Краснодарский край), сохранившем запись геомагнитного экскурса, $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (α -спектрометрия) и радиоуглеродным (^{14}C) методами датирования, а также оценка скорости и продолжительности роста спелеотема методом приростной хронологии. Подобные исследования в России выполнены впервые. Несмотря на ограничения использования методов изотопной геохронологии, удалось получить верхнее ограничение на возраст экскурса, который произошел, вероятно, не позднее 5.5–6 тыс. лет назад. Методом приростной хронологии с большой точностью определена продолжительность основной фазы экскурса Vor – 871 ± 16 лет.

Ключевые слова: спелеотеми, $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование, ^{14}C -датирование, геомагнитный экскурс, приростная хронология, палеомагнетизм, вариации магнитного поля

DOI: 10.31857/S2686739723601436, **EDN:** SYDQWZ

ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI столетия отмечено возрастающим вниманием мирового научного сообщества к окружающей среде и глобальным природным процессам, как современным, так и имевшим место в прошлом. Это выразилось в появлении и развитии междисциплинарных направлений исследований в науках о Земле и, в частности, в поисках новых объектов. Особенно активно в последние два десятилетия развивается наука о спелеотемах (speleothem science), включающая в себя несколько направлений, связанных с использованием натечных кальцитовых образований пещер (спелеотемов) в качестве архивов информации об изменениях окружающей среды в четвер-

тичном периоде. Наиболее успешно спелеотеми используют как объекты для палеоклиматических реконструкций [1] и палеомагнитных исследований, нацеленных на детальное изучение палеомагнитных вариаций геомагнитного поля [2]. Высокое временное разрешение палеомагнитных записей спелеотемов стало возможным во многом благодаря развитию методов датирования спелеотемов по изотопам урановых рядов на основе их масс-спектрометрического (TIMS, ICP-MS) определения, в том числе с использованием локального пробоотбора образцов (LA-ICP-MS). Эти методы позволяют определять возраст спелеотемов в интервале до 650 тыс. лет назад с погрешностью 0.5–3.0% (2 σ) [3].

Спелеотеми являются уникальным носителем палеомагнитной информации, поскольку: (а) магнитные частицы фиксируются в них по геологическим меркам мгновенно и не подвержены эффектам, свойственным другим осадочным породам и искажающим палеомагнитную запись, (б) они практически не подвержены перемагничивающим факторам ввиду стабильности окружающей

¹Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта
Российской академии наук, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: dmitry.gavriushkin@gmail.com

среды пещер, (в) распространены по всему миру, что позволяет проводить глобальную корреляцию результатов, полученных по объектам одного возраста [2]. Указанные особенности спелеотемов, в совокупности с возможностью высокоточного определения возраста слоев сезонного нарастания, определяют их перспективность для детального изучения вековых геомагнитных вариаций и геомагнитных событий — экскурсов и инверсий, составляя, тем самым, фундаментальную основу для реконструкции эволюции и разработки моделей генерации магнитного поля Земли.

Недавно нами были получены первые данные о палеомагнетизме спелеотема Vor из пещеры Воронцовская (Краснодарский край), в котором обнаружена запись геомагнитного экскурса — событие Vor [4]. В настоящей работе представлены первые результаты определения возраста и продолжительности экскурса, записанного в спелеотеме Vor.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материал для данного исследования был собран из карстовой пещеры Воронцовская, расположенной в Адлерском районе г.о. Сочи Краснодарского края на северо-восточном побережье Черного моря в 13 км от береговой линии. Вход в пещеру расположен на высоте 500 м н.у.м. Протяженность пещеры 10.4 км, амплитуда высот 240 м. Пещера заложена в верхнемеловых известняках, но местами врезана в подстилающие некарстовые отложения, представленные мергелями и алевролитами [5]. Пещера обводнена водами, поступающими из многочисленных поглощающих поноров в русле р. Кудепста. В пещере широко развиты обвальные, водные механические (галька, полуокатанный щебень, песок, глина), а в некоторых залах — и натечные отложения.

Спелеотем Vor расположен в южной части пещеры в Очажном гроте и представляет собой натечную плотину (flowstone), образованную путем кристаллизации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- при дегазации CO_2 из воды подземного ручья, стекающего с отвесного уступа высотой 4 м.

Из нижней части плотины были выбурены два керны — Vor14 и Vor15, диаметром 25 мм и длиной 236 и 296 мм соответственно. Предварительно от каждого керна была отрезана тонкая продольная пластинка для подсчета слоев годичного прироста, после чего каждый керн был распилен поперек длинной оси на отдельные образцы толщиной 4–5 мм для последующих палеомагнитных и геохронологических исследований. На основе результатов палеомагнитных исследований [4], для датирования из каждого керна было отобрано по 6 образцов, которые соответствуют: (а) времени окончания роста спелеотема, (б) примерному

времени завершения экскурса, (в) времени максимальной фазы экскурса.

Для подсчета слоев годичного прироста был изготовлен прозрачно-полированный шлиф из фрагмента керна Vor15, соответствующего образцам 53–57, сохранившим запись основной фазы экскурса.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование. В настоящее время для определения возраста спелеотемов наиболее широко и успешно применяются изотопные методы датирования по радиевому (урановому) ряду (^{238}U — ^{234}U — ^{230}Th) с использованием различных типов масс-спектрометров (TIMS, ICP-MS) [3]. Однако на момент выполнения данного исследования (2022 г.), по данным авторов, методы масс-спектрометрического определения изотопного возраста карбонатных пород Th/U -методом в России не были реализованы, в связи с чем определение возраста образцов спелеотема Vor проводилось в лаборатории Геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана СПбГУ уран-ториевым ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) методом неравновесной геохронологии с использованием α -спектрометрии [6]. Отметим, что $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование пещерного карбоната выполнено в отечественной практике впервые.

Возможность использования $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -метода к спелеотемам связывается с соосаждением гидрогенного U с CaCO_3 в субэкральных средах без дочерних продуктов [7]. Соответственно, для прямого $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирования этого природного материала (как и для других объектов) требуется выполнение двух основных предпосылок [8, 9]:

1) в момент образования CaCO_3 происходит включение в него изотопов U без дочернего изотопа ^{230}Th . Со временем из U в результате радиоактивного распада накапливается дочерний изотоп ^{230}Th ;

2) в постседиментационное время спелеотем остается закрытой геохимической (радиометрической) системой относительно U и Th .

При их выполнении возраст карбоната рассчитывается из экспериментальных отношений активностей $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ и $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ по уравнению Кауфмана и Брокера [8].

На практике достаточно часто в начальный момент времени в карбонатную формацию включается ^{230}Th в составе детритовых или коллоидных частиц и даже в виде карбонатных комплексов, осажденных из воды [7]. Степень изотопного загрязнения спелеотема ^{230}Th оценивается путем определения концентрации ^{232}Th и введения поправки на первичный ^{230}Th , исходя из начального

Таблица 1. Результаты радиохимического анализа изотопов урана и тория в образцах двух кернов Vor14 и Vor15 из Воронцовской пещеры

№ обр.	Глубина, мм	²³⁸ U	²³² Th	²³⁰ Th/ ²³² Th	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	Некоррект. возраст, тыс. лет	Коррект. возраст, тыс. лет
		расп/мин на г						
Керн Vor14								
1	2	0.138 ± 0.011	0.045 ± 0.006	0.714 ± 0.158	0.133 ± 0.024	1.737 ± 0.164	15 ± 3	Близко к современности
2	5	0.105 ± 0.015	0.071 ± 0.005	0.710 ± 0.112	0.268 ± 0.045	1.779 ± 0.294	33 ± 7/6	
38	146	0.198 ± 0.017	0.071 ± 0.009	0.786 ± 0.157	0.181 ± 0.031	1.563 ± 0.169	22 ± 4	7.8 ± 1.7*
39	150	0.229 ± 0.021	0.074 ± 0.008	0.850 ± 0.147	0.172 ± 0.026	1.591 ± 0.176	20 ± 3	7.8 ± 1.7*
46	208	0.257 ± 0.020	0.088 ± 0.008	0.828 ± 0.124	0.209 ± 0.029	1.346 ± 0.135	25 ± 4	7.8 ± 1.7*
47	219	0.311 ± 0.021	0.126 ± 0.012	0.783 ± 0.110	0.249 ± 0.031	1.276 ± 0.110	31 ± 5/4	7.8 ± 1.7*
Керн Vor15								
1	3	0.655 ± 0.056	0.110 ± 0.009	0.681 ± 0.087	0.098 ± 0.013	1.167 ± 0.126	11.2 ± 1.5	Близко к современности
2	7	0.242 ± 0.021	0.046 ± 0.007	0.758 ± 0.183	0.124 ± 0.026	1.164 ± 0.136	14 ± 3	
49	170	0.219 ± 0.026	0.065 ± 0.007	0.925 ± 0.166	0.174 ± 0.028	1.566 ± 0.223	21 ± 4	8.3 ± 2.4**
51	180	0.193 ± 0.020	0.089 ± 0.007	0.722 ± 0.088	0.219 ± 0.030	1.517 ± 0.206	27 ± 4	8.3 ± 2.4**
55	214	0.170 ± 0.013	0.139 ± 0.009	0.678 ± 0.069	0.320 ± 0.033	1.730 ± 0.165	41 ± 5	8.3 ± 2.4**
56	219	0.496 ± 0.049	0.100 ± 0.008	0.711 ± 0.102	0.092 ± 0.014	1.546 ± 0.203	10.5 ± 1.5	открытая система

* изохронный возраст, рассчитанный по 4 образцам керна Vor 14. ** изохронный возраст, рассчитанный по 3 образцам керна Vor 15.

соотношения активностей $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Величина этого соотношения может быть определена априорно (например, как среднее значение в земной коре), либо с применением изохронного приближения, которое заключается в анализе ряда одно-возрастных или близких по возрасту образцов [10].

Для анализа были использованы образцы кернов Vor14 и Vor15 с разных стратиграфических уровней (табл. 1), масса одного образца составляла 1.5–3.0 г. На первой стадии образцы подвергались нагреванию при температуре 500–600°C для разрушения органических веществ [9]. Далее образцы растворялись в 7Н HNO_3 [8]. Определение содержания изотопов U и Th в полученных растворах производилось с применением радиохимической методики [11].

^{14}C -датирование. Для проверки результатов $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -метода было также проведено радиоуглеродное датирование. Определение возраста спелеотема с использованием изотопа ^{14}C выполнялось в лаборатории Геоморфологических и палеографических исследований полярных регионов и Мирового океана СПбГУ с использованием жидкостно-сцинтилляционного метода счета β -частиц ^{14}C . Из CO_2 , полученного из CaCO_3 образца спелеотема, синтезировался бензол, из которого готовился жидкий сцинтиллятор [12]. Измерение активности ^{14}C бензола проводилось на ультра-низкофоновом сцинтилляционном спектрометре

Quantulus. Калибровка радиоуглеродного возраста осуществлялась по программе OxCal v4.4.4 [13] с использованием калибровочной кривой [14].

Из-за малого количества фактического материала для анализа были использованы две объединенные пробы из образцов разных кернов, близкие по своему стратиграфическому положению: Vor14-34 (129 мм) + Vor15-45 (145 мм) и Vor15-53 (205 мм) + Vor15-57 (228 мм).

Приростная хронология. Наряду с изотопными методами определения возраста спелеотемов на практике нередко применяется метод приростной хронологии (incremental chronology), который заключается в прямом подсчете слоев годичного прироста. Данный метод используется, в частности, для высокоточного определения продолжительности конкретных событий в записи спелеотемов и позволяет существенно снизить погрешности изотопных методов (см., например, [15] и ссылки там). В обзоре [15] авторы обсуждают годичную природу разных типов слоистости спелеотемов и делают вывод, что в регионах с выраженной сезонностью выпадения осадков видимая слоистость является следствием сезонных колебаний водного питания или состава пещерной атмосферы (влажность, концентрация CO_2) и представляет собой чередование относительно прозрачных слоев кальцита, образованных в более влажные сезоны, с тонкими непрозрачными слоями, сформированными в более засушливое

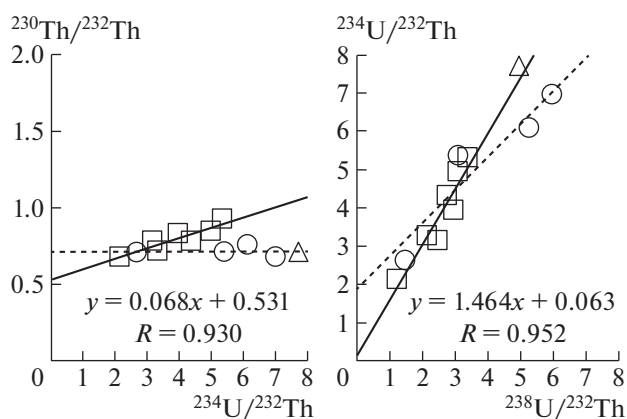


Рис. 1. Изохронные зависимости: проведенные через квадратики — образцы, относящиеся к глубинам 146–219 мм (Vor14) и 170–214 мм (Vor15), изохронный возраст 7.7 ± 1.4 тыс лет; проведенные через кружки — образцы, относящиеся к глубинам 2 и 5 мм (Vor14) и 3 и 7 мм (Vor15), возраст близок к современному; треугольник — образец Vor15-56.

время года. Поскольку Воронцовская пещера расположена в местности с выраженной сезонностью (среднегорье Западного Кавказа), где осадки выпадают преимущественно в осенне-весеннее время с относительно сухим летним периодом, это позволяет применить описанную методику для спелеотема Vor. В целях точного определения продолжительности экскурса Vor был выполнен подсчет слоев годовичного прироста во фрагменте керна Vor15, отвечающем образцам 53–57. Подсчет выполнен на основе изображения шлифа, полученного при помощи прямого оптического микроскопа при общем увеличении до $\times 1000$. Для подсчета изображения фрагмента было разбито вдоль простирания слойков на 3 участка, слои прироста считались в каждом участке отдельно по 3 раза — вдоль направления прироста по трем разным профилям, затем результаты подсчета по каждому участку усреднялись и складывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование. Аналитические данные (табл. 1) получены с достаточно высокими величинами погрешностей, что является следствием малых концентраций изотопов U и Th в карбонатах, а также небольших по массе навесок образцов. По всей глубине спелеотема выявляется весьма значительное загрязнение карбоната изотопами Th. Величина соотношения активностей $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ в образцах меньше 1, что может указывать на вероятное присутствие существенного количества детритного ^{230}Th во время образования карбоната, ставшего причиной значительного завышения отношения активностей $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ и,

соответственно, прямого (некорректированного) $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -возраста. Эти обстоятельства определили необходимость коррекции аналитических данных [16].

Обращают на себя внимание значения некорректированного возраста образцов Vor14-2 и Vor15-56, выпадающие из хронологической последовательности остальных некорректированных датировок. Завышение возраста образца в первом случае, вероятно, свидетельствует о более значительном детритном загрязнении Vor14-2 относительно других образцов. Тогда как явное занижение некорректированного возраста образца Vor15-56 может быть связано с аккумуляцией изотопов U в постседиментационное время и, соответственно, с нарушением второй предпосылки метода, по крайней мере, для этого слоя. Наблюдаются различия в значениях отношений активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в образцах каждого из кернов, а также между ними. К этому могли привести изменявшиеся во времени условия отложения карбоната, либо, опять-таки, нарушение второй предпосылки метода.

Для анализа образцов нами использовалась методика выщелачивания (L/L-модель), поэтому при частичном растворении некарбонатной фазы могло проявляться некоторое фракционирование изотопов U и Th. Тем не менее считается, что этот эффект уменьшается при сжигании образцов (как в нашем случае) и применение изохронного приближения не будет давать существенного искажения изохронно-корректированного возраста [10]. Мы применили изохронное приближение для трех образцов (керна Vor15 с глубин 170–214 мм), отвечающих экскурсу, и четырех образцов (керна Vor14 с глубин 146–219 мм) близких к нему стратиграфически и, соответственно, по возрасту. Согласно расчетам по методике [17] с использованием параметров линейных зависимостей, построенных по этим 7 образцам (рис. 1), изохронный возраст будет равен 7.7 ± 1.4 тыс. лет. Если для изохронного приближения использовать образцы отдельно для каждого керна, то возраст для четырех образцов Vor14 с глубин 146–219 мм составит 7.8 ± 1.7 тыс. лет, а для трех образцов керна Vor15 с глубин 170–214 мм — 8.3 ± 2.3 тыс. лет. Фактически изохронный возраст с учетом погрешностей по трем представленным вариантам расчета практически один и тот же.

В то же время образцы с поверхности спелеотема (или близко к ней) Vor14-1 и Vor14-2, Vor15-1 и Vor15-2 располагаются в координатах $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ — $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ фактически по горизонтали (рис. 1), что предполагает их недавнее образование (условно близко к “нулевому” возрасту). Образец Vor15-56 находится на этой же горизонтальной и далеко вне линейной зависимости по 7 образцам с возрастом 7.7 ± 1.4 тыс. лет (рис. 1), что

Таблица 2. Результаты подсчета слоев во фрагменте керна Vor15e

Участок	Мощность участка, мкм	Результаты подсчета слоев годовичного прироста			Среднее кол-во слоев по участку	Среднее по всему фрагменту	Средняя скорость роста (мкм/год)
		Результат 1	Результат 2	Результат 3			
15e_1	10887	247	252	260	253	871	43
15e_2	10546	287	297	296	292		36
15e_3	7843	321	323	330	325		24
Весь фрагмент	29276	855	872	886			34

свидетельствует об открытой радиометрической системе в слое керна Vor15 на глубине 219 мм в течение постседиментационного времени.

Таким образом, полученные $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -изохронные значения возраста изученных образцов находятся в пределах голоцена. Однако наличие признаков открытой системы в отдельных слоях не позволяет полностью исключить возможность нарушения второй предпосылки метода для всей карбонатной формации в постседиментационное время. Тем более, если учитывать возможные диagenетические процессы и вторичную мобилизацию изотопов U, которые иногда имеют место в пещерных карбонатах [18].

^{14}C -датирование. В результате проведенных исследований нами были получены следующие значения возраста по методу ^{14}C :

- 2610 ± 130 лет BP (калиброванный возраст – 2680 ± 170 лет calBP) для объединенного образца (Vor14-34 + Vor15-45);
- 2350 ± 130 лет BP (калиброванный возраст – 2410 ± 190 лет calBP) для объединенного образца (Vor15-53 + Vor15-57).

Сложность радиоуглеродного датирования таких объектов, как спелеотемы, обусловлена тем, что доля “мертвого” углерода, поступившего в спелеотем в прошлом (в начальный момент времени) в результате растворения известняка и деградации старого органического вещества почвы, неизвестна. Таким образом, прямые (некорректированные на “мертвый” углерод) радиоуглеродные оценки возраста, представленные с учетом калибровки, как правило должны быть больше $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -возраста. Подобный эффект наблюдался, например, при изучении сталагмитов в Европе [19].

Однако следует отметить и обратную ситуацию: в позднеплейстоценовом сталагмите в пещере в Ботсване ^{14}C -возраст моложе значения возраста по $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -методу на 5–10 тыс. лет. Это объясняется условиями открытой системы, т.е. постседиментационным внесением в карбонатную формацию молодого ^{14}C [20]. Вероятно, это могло происходить при частичной перекристал-

лизации CaCO_3 . Касательно спелеотема Vor сделать вывод, в какую сторону мог отклониться ^{14}C -возраст, достаточно сложно; можно лишь предположить, что он в большей или меньшей степени является омоложенным.

Приростная хронология. В результате прямого подсчета установлено, что фрагмент керна Vor15, соответствующий образцам 53–57, включает 871 ± 16 пар слоев (табл. 2). Каждая пара представлена более толстым прозрачным и тонким непрозрачным слоями кальцита, образованными во влажные и относительно сухие сезоны соответственно (рис. 2). Таким образом, каждая пара соответствует одному календарному году, а весь фрагмент – 871 ± 16 годам.

Мощность слоев в нижней (более древней) части фрагмента меньше, чем в более молодой верхней, что указывает на увеличение скорости роста спелеотема на соответствующем временном промежутке. В нижней трети фрагмента скорость прироста составляла ~24 мкм/год, в то время как в верхней части ~43 мкм/год. В среднем по фрагменту скорость прироста составила ~34 мкм/год.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в предыдущем разделе, определения возраста, полученные по $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - и ^{14}C -методам, не следует считать однозначно надежными. Действительно, утверждать, что карбонатная формация (и ее отдельные слои) сохранялась в постседиментационное время как закрытая радиометрическая система (как по $^{230}\text{Th}/\text{U}$, так и по ^{14}C), весьма сложно. Также неизвестно начальное содержание в пробах изотопа ^{14}C . Наконец, в рамках $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирования аналитические данные получены с большими погрешностями, что является следствием малого количества исследуемого материала. Таким образом, по данным изотопной геохронологии, можно лишь предположить, что геомагнитное событие Vor имело место в голоцене. Однозначное соотнесение его с известными геомагнитными экскурсами голоцена не представляется возможным.

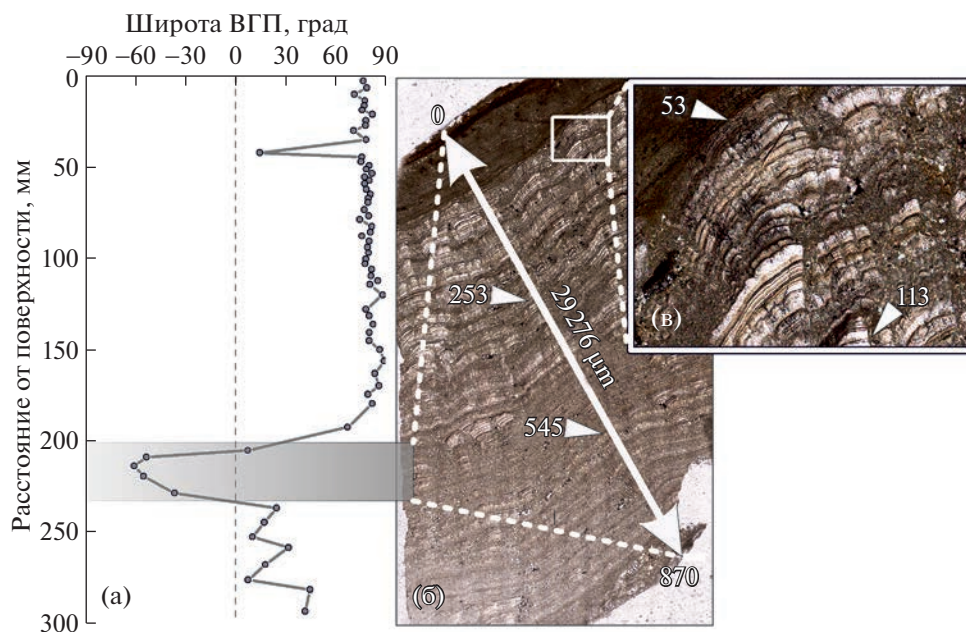


Рис. 2. (а) Кривая изменения широты виртуального геомагнитного полюса в зависимости от глубины по данным керна Vor15. Затененной серой областью показан интервал, соответствующий образцам 53–57 и изученный методом приростной хронологии; (б) микроизображение шлифа фрагмента керна Vor15, содержащего 871 ± 16 пар слоев; (в) участок того же шлифа в более крупном масштабе, демонстрирующий слои годичного прироста спелеотема.

В то же время метод приростной хронологии дает точную оценку продолжительности основной фазы события Vog, во время которой виртуальный геомагнитный полюс находился в южном полушарии — 871 ± 16 лет. Такая оценка согласуется с данными о продолжительности известных экскурсов, по крайней мере, последних 50 тыс. лет истории Земли. Скорость роста спелеотема в этом интервале глубин (235–205 мм) колебалась от 24 до 43 мкм/год со средним значением 34 мкм/год. Если допустить, что за время “жизни” спелеотема Vog скорость его роста не выходила за эти пределы и перерывы роста отсутствовали, то методом экстраполяции можно оценить продолжительность всей палеомагнитной записи (начиная от основной фазы экскурса на глубине 236 мм) в пределах от 5.5 до 9.8 тыс. лет, в среднем — 6.9 тыс. лет. Это довольно грубая оценка, но она позволяет предположить, что обнаруженный экскурс мог иметь место не позднее середины голоцена; в таком случае результаты определения возраста по ^{14}C — 2680 ± 170 и 2410 ± 190 лет calBP — следует рассматривать как значительно омоложенные. В то же время ранее приведенные оценки $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -изохронного возраста 8.3 ± 2.3 тыс. лет (для трех образцов керна Vor15 с глубин 170–214 мм), 7.8 ± 1.7 тыс. лет (для четырех образцов Vor14 с глубин 146–219 мм) и 7.7 ± 1.4 тыс. лет (совокупно для 7 этих образцов), хотя и представляются не вполне надежными, не противоречат данным приростной хронологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предпринята первая в отечественной практике попытка определения возраста спелеотема, сохранившего запись геомагнитного экскурса, с привлечением $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - и радиоуглеродного методов датирования, а также с использованием метода приростной хронологии (incremental chronology). Первые данные позволяют предположить, что геомагнитное событие Vog, наиболее вероятно, имело место в голоцене. Однако в целом фрагментарность аналитических данных, в совокупности с их большими погрешностями и признаками открытости изотопных систем по $^{230}\text{Th}/\text{U}$ и ^{14}C , не позволяет надежно обосновать полученные оценки возраста. Для решения этой задачи необходимо или значимое увеличение объема анализируемого вещества, или привлечение более высокоразрешающих методов датирования карбонатов.

Важным выводом данного исследования является выполненная методом приростной хронологии оценка скорости роста спелеотема и продолжительности основной фазы геомагнитного события Vog, которая составила 871 ± 16 лет. Данный результат имеет ключевое значение для понимания эволюции магнитного поля Земли, построения и тестирования моделей его генерации. На основе экстраполяции данных приростной хронологии на весь керн Vor15, в совокупности с результатами $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -изохронного датиро-

вания, предложено, что геомагнитное событие Vog могло произойти не позднее 5.5–6 тыс. лет назад.

Проведенные исследования подчеркивают перспективность натечных образований пещер — спелеотемов — как объектов для изучения тонкой структуры геомагнитного поля, а также необходимость совершенствования методов и подходов высокоточной оценки возраста карбонатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Виктории Бэртовне Ершовой за помощь в проведении микроскопических исследований и Алексею Николаевичу Диденко за внимательное рецензирование этой работы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены при поддержке гранта РНФ № 22-27-00453 и на оборудовании ЦКП “Петрофизика, геомеханика и палеомагнетизм” ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fairchild I.J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F. Modification and preservation of environmental signals in speleothems // *Earth-Science Reviews*. 2006. V. 75. № 1–4. P. 105–153. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.08.003>
2. Lasca I., Feinberg J.M. Speleothem magnetism // *Quaternary Science Reviews*. 2011. V. 30 (23–24). P. 3306–3320. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08.004>
3. Dorale J.A., Edwards R.L., Alexander E.C., Shen C.C., Richards D.A., Cheng H. Uranium-Series Dating of Speleothems: Current Techniques, Limits, & Applications. In: Sasowsky, I.D., Mylroie, J. (eds) *Studies of Cave Sediments*. 2004. Springer. Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9118-8_10
4. Gavriushkin D.A., Pasenko A.M., Veselovskiy R.V., Rud'ko D.V. Geomagnetic Excursion Record Preserved in the Speleothem from Western Caucasus: First Data // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2022. V. 13 (2s), 0624. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0624>
5. Дублянский В.Н., Илюхин В.В. Крупнейшие карстовые пещеры и шахты СССР // Изд. Наука, 1982. 137 с.
6. Кузнецов В.Ю., Максимов Ф.Е. Методы четвертичной геохронометрии в палеогеографии и морской геологии. СПб.: Наука, 2012. 191 с.
7. Richards D.A., Dorale J.A. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems / In B. Bourdon, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, S.P. Turner (Eds.), *Uranium-series geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry*. Geochemical Society, Mineralogical Society of America. 2003. V. 52. P. 407–460.
8. Kaufman A., Wasserburg G.J., Porcelli D., Bar-Matthews M., Ayalon A., Halicz L. U-Th isotope systematics from the Soreq Cave, Israel, and climatic correlations // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. V. 156. P. 141–155.
9. Labonne M., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Goy J.-L. Multi-isotopic age assessment of dirty speleothem calcite: an example from Altamira Cave, Spain // *Quaternary Science Reviews*. 2002. V. 21. P. 1099–1110.
10. Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. P. 543–554.
11. Максимов Ф.Е., Кузнецов В.Ю. Новая версия $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датирования верхне- и среднелепестовых отложений // *Вестник Санкт-Петербургского университета*. 2010. Серия 7. Вып. 4. С. 94–107.
12. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: Геохимия и геохронология. Л.: ЛГУ, 1987. 300 с.
13. Bronk Ramsey C. OxCal. “v4. 4.4. 2021” // *Scientific Reports*. 2022. 12. P. 60.
14. Reimer P.J., Austin W., Bard E., Bayliss A., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Butzin M., et al. The IntCal20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal kBP) // *Radiocarbon*. 2020. V. 62. № 4. P. 725–757. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>
15. Baker A., Smith C.L., Jex C., Fairchild I.J., Genty D., Fuller L. Annually Laminated Speleothems: a Review // *International Journal of Speleology*. 2008. 37 (3). P. 193–206.
16. Hellstrom J. U-Th dating of speleothems with high initial Th-230 using stratigraphical constraint // *Quaternary Geochronology*. 2006. V. 1. P. 289–295.
17. Максимов Ф.Е., Савельева Л.А., Попова С.С., Зюганова И.С., Григорьев В.А., Левченко С.Б., Петров А.Ю., Фоменко А.П., Панкратова Л.А., Кузнецов В.Ю. Хроностратиграфическое положение микулинских отложений (на примере опорного разреза у д. Нижняя Боярщина, Смоленская область) // *Известия РАН, серия географическая*. 2022. Т. 86. № 3. С. 447–469. <https://doi.org/10.31857/S2587556622030116>
18. Scholz D., Tolzmann J., Hoffmann D.L., Jochum K.P., Spötl C., Riechelmann D. Diagenesis of speleothems and its effect on the accuracy of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -ages // *Chemical Geology*. 2014. V. 387. P. 74–86.
19. Genty D., Massault M., Gilmour M., Baker A., Verheyden S., Kepens E. Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS ^{14}C and TIMS U/Th ages on two Holocene stalagmites // *Radiocarbon*. 1999. V. 41. P. 251–270.
20. Holmgren K., Lauritzen S.E., Possnert G. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C dating of a Late Pleistocene stalagmite in Lobatse II cave – Botswana // *Quaternary Geochronology* (Quaternary Science Review). 1994. V. 13. P. 111–119.

FIRST RESULTS OF COMPLEX DATING AND GROWTH RATE ESTIMATION OF SPELEOTHEM FROM VORONTSOVSKAYA CAVE (KRASNODAR REGION, RUSSIA)

D. A. Gavriushkin^{a, #}, F. E. Maksimov^b, A. M. Pasenko^a, and R. V. Veselovskiy^a

^a*Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: dmitry.gavriushkin@gmail.com*

Presented by Academician of the RAS L.N. Kogarko July 3, 2023

Speleothems are unique archives of information about climate, geomagnetism, and ecological conditions of past epochs of the Earth, and over the past two decades have been successfully used for paleoclimatic and paleomagnetic studies. The uniqueness of these geological objects lies in the peculiarities of their formation and preservation in them of a wide range of geochemical, geological and geophysical proxies, and, most importantly, in the ability to obtain time series of these proxies in an unprecedentedly accurate resolution using $^{230}\text{Th}/\text{U}$, ^{14}C and some other geochronological methods, as well as incremental chronology. This paper presents the first results of dating the Vor speleothem from the Vorontsovskaya Cave (Krasnodar region), which preserved a record of the geomagnetic excursion, obtained by $^{230}\text{Th}/\text{U}$ α -spectrometry, ^{14}C dating, and incremental chronology. Such studies have been carried out in Russia for the first time. Despite the limitations of using the methods of isotope geochronology, it was possible to obtain a limit on the age of the excursion, which probably occurred no earlier than 5500–6000 years ago. At the same time, the incremental chronology made it possible to determine with great accuracy the duration of the main phase of the excursion, which equals 871 ± 16 years, during which the virtual geomagnetic pole was in the southern hemisphere, and also to obtain the upper limit on the age of the excursion, which probably occurred no later than 5.5–6 thousand years ago.

Keywords: speleothems, $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating, ^{14}C dating, geomagnetic excursion, incremental chronology, paleomagnetism, variations of geomagnetic field

УДК 551.466.34

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛН “ПРЕДВЕСТНИКОВ” ТАЙФУНОВ, ПРОХОДЯЩИХ НАД ВОСТОЧНО-КИТАЙСКИМ И ЯПОНСКИМ МОРЯМИ

© 2023 г. Академик РАН Г. И. Долгих¹, С. С. Будрин^{1,*}, В. А. Швец¹, С. В. Яковенко¹

Поступило 10.07.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

При прохождении тайфуна Хиннамор с 5 по 6 сентября 2022 г. были зарегистрированы волны зыби, пришедшие в точку регистрации за 20 ч до выхода самого тайфуна на акваторию Японского моря. В ходе анализа натурных данных лазерного измерителя вариаций давления жидкости удалось вычислить область формирования основной группы волн зыби, сгенерированных проходящим тайфуном, и локализовать область генерации волн “предвестников”, а также описать механизмы их формирования и распространения.

Ключевые слова: Японское море, Восточно-Китайское море, волны зыби, тайфун

DOI: 10.31857/S2686739723601576, **EDN:** BJDFJW

27 августа 2022 г. в 920 км к востоку-юго-востоку от японского острова Ио была зарегистрирована область атмосферных возмущений, северная и юго-восточная части которых начали вращение с формированием области низкого давления в центре. Примерно в полночь по всемирному времени следующих суток было зафиксировано усиление образования до уровня тропической депрессии, которая к тому времени находилась в акватории Филиппинского моря. 28 августа депрессия набрала силу тропического шторма, получив собственное имя Хиннамор [1]. В 9 ч (UTC) циклон усилился до тайфуна первой категории по шкале классификации Саффира-Симпсона с максимальной постоянной скоростью ветра в 39 м/с, а затем до тайфуна третьей и четвертой категории с плотным глазом бури диаметром 15 км. Примерно в 15 ч (UTC) 30 августа тропический циклон достиг максимальной стадии, став супертайфуном пятой категории с максимальной зарегистрированной скоростью ветра в 72 м/с и минимальным давлением 920 ГПа.

Данный тайфун, а точнее волны зыби, созданные им, были зарегистрированы лазерным измерителем вариаций давления жидкости [2], установленным на шельфе залива Петра Великого вблизи на м. Шульца со стороны открытой части

Японского моря. Ниже, на рис. 1, представлены траектория движения тайфуна и спектрограмма записи волн зыби.

Сопоставив время и метеорологические данные, становится понятно, что волны зыби были сгенерированы тайфуном Хиннамор где-то на акватории Японского моря и пришли в точку проведения измерения уже после прохода этой точки самого тайфуна. На спектрограмме (рис. 1 б) зафиксированы несколько временных отметок. Вторая отметка, датированная 06 сентября 17:30 (UTC), соответствует моменту прихода основной группы волн зыби, созданных тайфуном, в точку измерений и была выбрана по критерию максимальной высоты волны. Волны зыби, пришедшие в точку измерений 05 сентября в 21:30 (UTC) и отмеченные первым маркером, интересны тем, что видимой причины для их образования не было. На акватории, судя по метеоданным, так же, как и в точке измерений ветер не превышал 7–8 м/с и никак не мог вызвать волны с периодом 11–15 с. Можно предположить, что волны могли быть вызваны движением тайфуна, однако судя по времени регистрации, тайфун только вышел на акваторию Японского моря (рис. 1 а). Это означает, что данные волны появились раньше 21:30 (UTC) вне акватории Японского моря и могут являться “предвестниками” распространения опасного атмосферного явления. В связи с этим можно сформулировать несколько научных задач, а именно: 1) определение места формирования волн “предвестников” и 2) механизма их распространения от источника до точки их регистрации.

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: ss_budrin@mail.ru

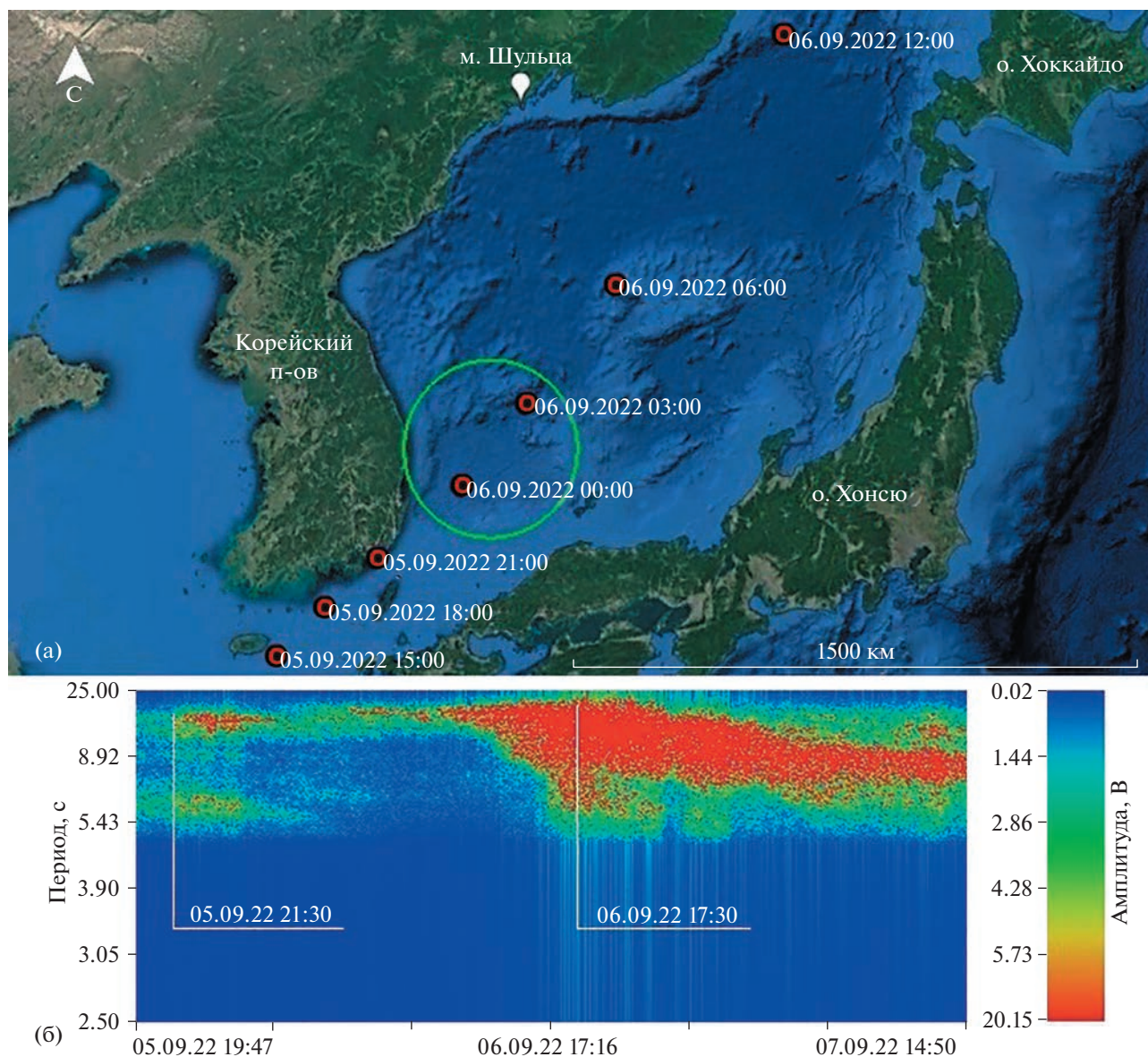


Рис. 1. Траектория движения тайфуна Хиннамнор (а) и спектрограмма записи лазерного измерителя вариаций давления жидкости за период прохождения тайфуна над акваторией Японского моря (б). Время на рисунке представлено в формате UTC. Окружностью зеленого цвета обозначена область формирования основной группы волн зыби, сгенерированных проходящим тайфуном.

Для того чтобы решить первую задачу, необходимо локализовать область формирования основной группы волн зыби, пришедших в точку измерений 06 сентября 17:30 (UTC). Для этого необходимо сделать несколько предположений, которые будут в дальнейшем использоваться для расчетов. Временной интервал для расчетов расстояния, которое прошли волны зыби, рассчитывается от времени регистрации максимальной амплитуды волнения. Таким образом, мы будем рассчитывать расстояние, которое прошли волны самой большой амплитуды и длиной волны. Такие волны обычно и формируют основную группу схо-

жих по периоду волн и распространяются с групповой скоростью, соответствующей скорости распространения основного периода. Конечной точкой временного интервала будем считать время регистрации минимального атмосферного давления, зарегистрированного в точке измерений, так как именно в этот момент зона пониженного давления тайфуна начинает воздействовать на область проведения измерений и находится в непосредственной близости от нее. Минимальное атмосферное давление в точке измерений было зарегистрировано метеостанцией 06 сентября 06:00 (UTC) и составило 984 гПа (рис. 2). Таким

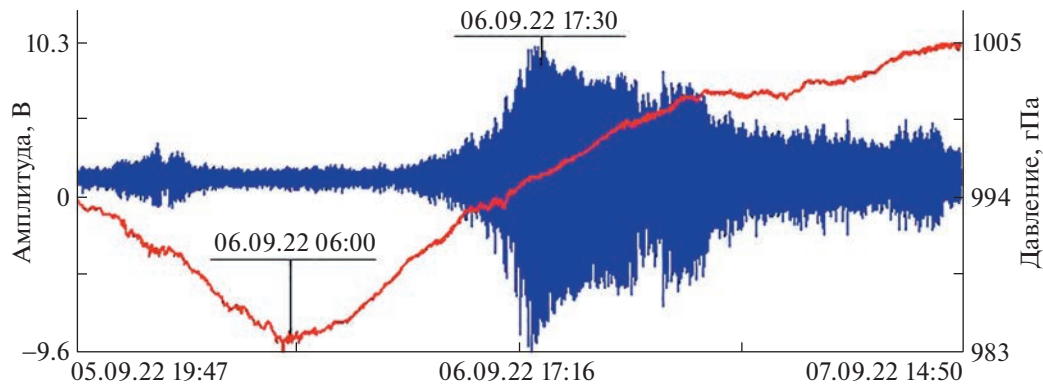


Рис. 2. Синхронные записи лазерного измерителя вариаций давления жидкости (синий график) и атмосферного давления (красный график), зарегистрированного метеостанцией в точке проведения измерений.

образом, будем считать, что волны зыби сформировались до 6:00 и распространялись к точке приема 11.5 ч.

Для расчета расстояния до области генерации волн зыби, предположим, что изначально волны распространяются с фазовой скоростью, а при захвате волн с близкими периодами начинают двигаться с групповой скоростью. Исходя из этого, нас интересует область, где происходит формирование групп волн, от которой они начинают распространяться до точки регистрации с групповой скоростью. Фазовые и групповые скорости рассчитаем по выражениям, представленным ниже [3]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

$$c = \frac{gT}{2\pi}, \quad V = \frac{c}{2}, \quad (1)$$

где c — фазовая скорость распространения волн, V — групповая скорость, T — период волнения, g — ускорение свободного падения.

Предполагается, что при воздействии ветрового поля на невзволнованную водную поверхность начинают образовываться волны небольших периодов, которые в результате начинают распространяться по акватории. При продолжительном воздействии период волн увеличивается, соответственно и увеличивается скорость распространения волн. В результате волны с большим периодом догоняют волны с меньшей скоростью распространения и формируют группы, которые в результате и приходят в точку проведения измерений. Построив концентрические окружности с радиусами, соответствующими расстояниям, которые прошли волны с минимальными и максимальными периодами, мы получаем области распространения волн с групповыми и фазовыми скоростями. Область же, которая находится между ними, будет являться областью формирования групп волн и предположительно является областью генерации волн, регистрируемых в точке измерений. Данная область при этом будет ограни-

чиваться окружностями с радиусами, равными расстоянию, которое прошли волны с минимальным периодом с фазовой скоростью (745 км), и волны с максимальным периодом и групповой скоростью (497 км). Исходя из рис. 1 а, можно увидеть, что в найденную область попадают 2 точки траектории движения тайфуна, соответствующие временному интервалу с 00:00–03:00 (6 сентября). Таким образом, будем считать, что основная группа волн, сгенерированная ветровым полем проходящего тайфуна, скорее всего была сформирована в данной области в указанный промежуток.

Из спектрограммы записи волнения, представленной на рис. 1 б, мы можем определить временной интервал между приходом основной группы волн зыби и группой волн “предвестников” тайфуна, который составляет 20 ч. Ранее мы нашли область формирования основной группы волн зыби и теперь, зная время распространения, можно определить область образования волн “предвестников”. Для этого, как и в первом случае, рассчитаем фазовые и групповые скорости распространения волн и путь, который они прошли за 20 ч (табл. 2).

Согласно расчетам, результаты которых представлены в табл. 2, волны “предвестники” образуются в области диаметром 360 км за пределами акватории Японского моря (рис. 3). Данная область совпадает с точками траектории движения

Таблица 1. Скорости и дистанции распространения волн зыби зарегистрированных периодов, сгенерированных тайфуном Хиннамнор. R_c — дистанция распространения волн с фазовой скоростью, R_v — дистанция распространения волн с групповой скоростью

T , с	c , м/с	V , м/с	R_c , км	R_v , км
15.40	24.03	12.01	994.91	497.45
11.54	18.00	9.00	745.54	372.77

Таблица 2. Скорости и дистанции распространения волн зыби зарегистрированных периодов

T , с	c , м/с	V , м/с	R_c , км	R_V , км
15	23.33	11.66	1680	840
11	17.11	8.55	1232	616

тайфуна, которые он проходил в период с 04.09.22 09:00 по 05.09.22 06:00. Как было показано выше, разница во времени прихода интересующего нас волнового процесса и основной группы волн, сформированных тайфуном, составляет 20 ч. Если от точки, находящейся в первой области на трассе движения тайфуна, например 06.09.22 00:00, отнять 20 ч, то мы попадаем в точку 05.09.2022 04:00, которая входит в искомую область, что доказывает правильность предыдущих расчетов и предположений.

В работах [4–6] приведены результаты исследований, описывающих механизмы образования и распространения волн “предвестников” штормовых явлений, однако в нашем случае механизмы имеют некоторые особенности, касающиеся

региональных особенностей распространения тайфунов и географического положения. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что волны “предвестники” тайфунов образуются на акватории Восточно-Китайского моря, а механизм образования их непосредственно связан с рельефом дна и глубиной данной акватории. Тайфун, выходя на шельф Восточно-Китайского моря, недалеко от о. Тайвань замедляет свою скорость. Данное поведение характерно практически для всех тайфунов, проходящих эту область. Скорость движения тайфуна при выходе на шельф составляла около 12 км/ч, а скорость ветра в вихре составляла более 30 м/с. Таким образом, при небольшой скорости распространения тайфун продолжительное время воздействовал на акваторию Восточно-Китайского моря и создавал волны с периодом 15 с, что подтверждают метеорологические данные. В результате волны, имеющие скорость распространения выше скорости движения тайфуна, выходили из-под его влияния и через Корейский пролив распространялись на акватории Японского моря в сторону точки проведения измерений.

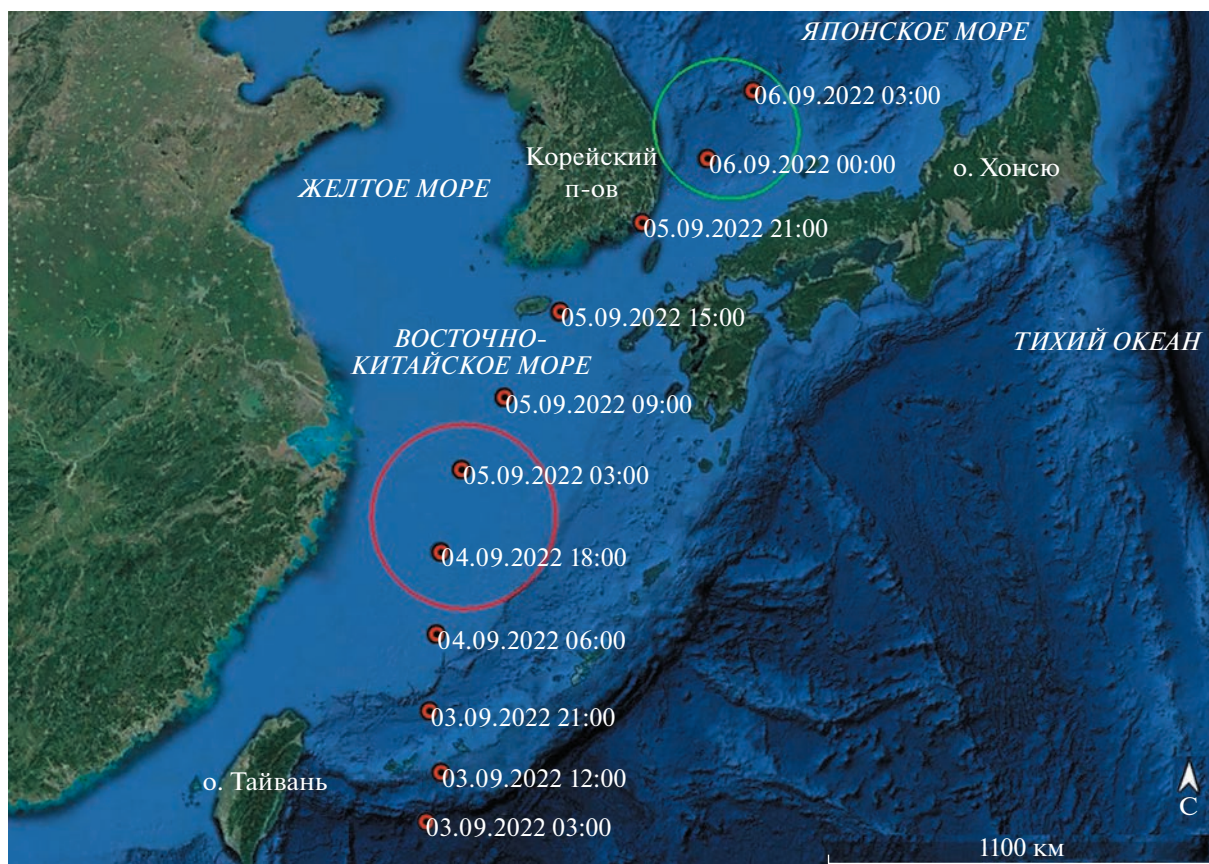


Рис. 3. Траектория движения тайфуна Хиннамор в период с 3 по 6 сентября 2022 г. Красной окружностью показана область образования волн “предвестников”, зеленая окружность — область формирования основной группы волн, сгенерированных проходящим тайфуном. Дата и время представлены в формате UTC.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-17-00121, <https://rscf.ru/project/22-17-00121/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. RSMC Tropical Cyclone Reasoning No. 2 for TS Hinnamnor (2211). Japan Meteorological Agency (28 августа 2022). Дата обращения: 22 августа 2022. Архивировано 22 августа 2022 года.
2. Долгих С.Г., Будрин С.С., Плотников А.А. Лазерный измеритель вариаций давления гидросферы с механической системой компенсации температурного воздействия // *Океанология*. 2017. Т. 57. № 4. С. 663–666.
3. Боуден К. Физическая океанография прибрежных вод. М.: Мир, 1988. 324 с.
4. Munk W.H., Miller G.R., Snodgrass F.E., Barber N.F. Directional recording of swell from distant storms // *Philos. Trans. Royal Soc. London. A: Math. Phys. Sciences*. 1963. V. 255. № 1062.
5. Ковалев П.Д., Ковалев Д.П., Кириллов К.В. Предвестники шторма // *Геосистемы переходных зон*. 2018. Т. 2. № 4. С. 332–338.
6. Ковалев П.Д., Ковалев Д.П., Хузеева М.О. Оценка параметров волн зыби для прогнозирования штормовых ситуаций // *Гидрометеорологические исследования и прогнозы*. 2019. № 2 (372). С. 114–128.

DETERMINATION OF “FORERUNNER”-WAVES FORMATION ZONES FOR TYPHOONS PASSING OVER THE EAST CHINA AND JAPAN SEAS

Academician of the RAS G. I. Dolgikh^a, S. S. Budrin^{a, #}, V. A. Shvets^a, and S. V. Yakovenko^a

^a*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#]*E-mail: ss_budrin@mail.ru*

During the passage of Typhoon Hinnamnor from September 5 to 6, 2022, typhoon-generated swell waves were discovered to arrive at the point of observation 20 hours before the typhoon itself entered the Sea of Japan. During the analysis of data obtained by laser instrument measuring fluid pressure variations, it was possible to determine the area of formation of the main group of swell waves generated by a passing typhoon, and to localize the area of generation of “forerunner” waves, as well as to describe the mechanisms of their formation and propagation.

Keywords: Sea of Japan, East China Sea, swell, typhoon

УДК 551.461.8

ПРИРОДНАЯ СРЕДА НОРВЕЖСКОГО МОРЯ В ГОЛОЦЕНЕ ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА ИСКОПАЕМЫХ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

© 2023 г. Т. С. Ключевиткина^{1,*}, Е. А. Новичкова², А. Г. Матуль², М. Д. Кравчишина²

Представлено академиком РАН Л.И. Лобковским 19.07.2023 г.

Поступило 09.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Получены новые результаты детального микропалеонтологического изучения осадков колонки АМК-6142, отобранной в глубоководной юго-западной части Лофотенской котловины Норвежского моря. По данным анализа цист динофлагеллят методом современных аналогов реконструированы значения летней температуры поверхностной воды за последние 7 тыс. лет. Состав ассоциаций микрофоссилий и результаты реконструкций указывают на неоднократную смену морских природных условий в фотическом слое воды во время накопления осадков в среднем и позднем голоцене. Эпизоды похолодания и вероятного смещения Арктического фронта в юго-западную часть Лофотенской котловины отмечены для интервалов 5–7, 1.6–2.1 и 0.1–1.0 тыс. лет назад.

Ключевые слова: Северная Атлантика, палеореконструкции, цисты динофлагеллят, Арктический фронт

DOI: 10.31857/S2686739723601631, **EDN:** UOCFKF

ВВЕДЕНИЕ

В условиях современного потепления и увеличения потока теплой атлантической воды в Арктику необходимо понимать, как функционировала климатическая система в прошлом и как ее изменения влияли на окружающую среду. Особенно важно изучение кратковременных климатических событий последних тысячелетий. Ключевым регионом для понимания закономерностей формирования климата Северного полушария считается Норвежско-Гренландский бассейн. Здесь находится зона контакта холодной полярной воды, поступающей из Северного Ледовитого океана на юг вдоль восточного побережья Гренландии, и теплых и соленых вод Норвежского течения, следующего из Атлантического океана в Арктику [2] (рис. 1). В этом регионе располагаются Полярный и Арктический фронты, которые в недавнем геологическом прошлом неоднократно ме-

няли свое положение, реагируя на изменения глобального и регионального климата.

Одним из надежных способов восстановить характер изменений морской среды и климата считаются микропалеонтологические методы. Среди них важную роль играет анализ микроводорослей и, в их числе, органотенных цист динофлагеллят (диноцист). Они широко распространены в Арктике и Северной Атлантике (динофлагелляты относятся к одним из основных компонентов морского фитопланктона) и, в отличие от многих других микроорганизмов, хорошо сохраняются в донных осадках. С помощью анализа диноцист можно реконструировать температуру и соленость морской поверхностной воды, продуктивность и распространение водных масс, ледовые условия и др. [9, 14].

Современные микропалеонтологические исследования позднеплейстоценовых и голоценовых осадков в Норвежско-Гренландском бассейне ведутся, в основном, в шельфовых областях, на плато или в районах континентальной окраины, т.е. в зонах относительно быстрой седиментации (например, [3, 4, 16] и др.). Центральная глубоководная часть Норвежского моря, где скорости осадконакопления невысокие, в настоящее время исследована в меньшей степени, а количествен-

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт океанологии имени П.П. Шишова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: t.klyuvitkina@mail.ru

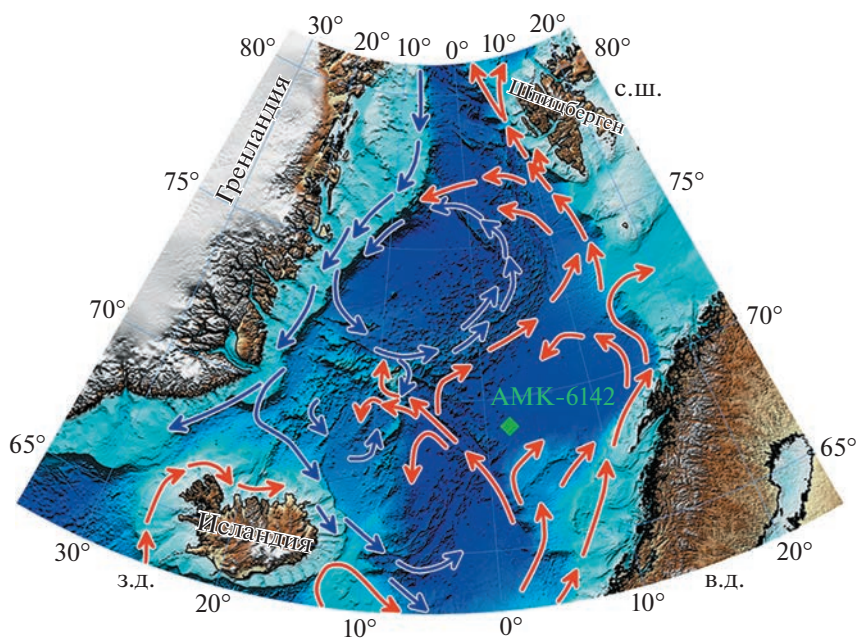


Рис. 1. Местоположение колонки АМК-6142 в Норвежском море. Красными и синими стрелками показаны теплые и холодные поверхностные течения соответственно [5].

ные реконструкции палеоидрологических параметров поверхностной воды здесь отсутствуют.

В статье представлены новые результаты детального микропалеонтологического анализа колонки голоценовых донных осадков из Лофотенской котловины Норвежского моря. Колонка находится на отдалении от зон прямого влияния подводных оползней, а также от устьев подводных желобов и каньонов [18], следовательно, хемипелагическое осадконакопление здесь может считаться ненарушенным. Точка прободоотбора лежит под западной ветвью Норвежского течения, но при этом в близости к Арктическому фронту, поэтому любые климатические колебания здесь хорошо отражаются в ассоциациях микроорганизмов. По данным их анализа реконструированы основные этапы развития природной среды Лофотенской котловины в среднем и позднем голоцене, а также впервые восстановлены количественные значения палеотемпературы поверхностных вод.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Колонка АМК-6142 (69°02.674' с.ш., 02°06.611' в.д.) длиной 29 см получена с помощью мультикорера Mini Muc K/MT 410 в 75-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2019 г.) в Норвежском море, в глубоководной юго-западной части Лофотенской котловины с глубины моря 3181 м [1] (см. рис. 1).

Осадки колонки АМК-6142 представлены, в основном, пелитовым илом коричневых оттенков с многочисленными включениями раковин фораминифер. По разрезу колонки методом ускорительной масс-спектрометрии ^{14}C в Пекинском университете (Китай) получены четыре радиоуглеродные датировки раковин планктонных фораминифер *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) (не менее 2500 экз. для одной пробы). Радиоуглеродный возраст калиброван в календарный в программе CALIB 8.2 (кривая IntCal20) с учетом поправки на резервуарный эффект —405 лет [13, 15]. Осадки колонки сформировались за последние примерно 7 тыс. календарных лет (с учетом экстраполяции по ^{14}C -датировкам) и характеризуют условия среднего и позднего голоцена.

Образцы для целей анализа микроводорослей отбирались с интервалом 1 см. Всего изучено 30 образцов. Химическая обработка проб выполнена в Институте океанологии имени П.П. Ширшова РАН по стандартной методике [6]. Для растворения карбонатного и силикатного вещества в осадках использовались соляная (НСI) и плавиковая (HF) кислоты. Для удаления из образцов пелитовых частиц препараты фильтровались через сито с диаметром пор 7–10 мкм. Исследования ассоциаций микроводорослей проводились под световым микроскопом с увеличением $\times 400$ и $\times 1000$ с использованием новейших определителей ([17, 20] и др.). В каждом образце было идентифицировано как минимум 300 цист динофлагеллят.

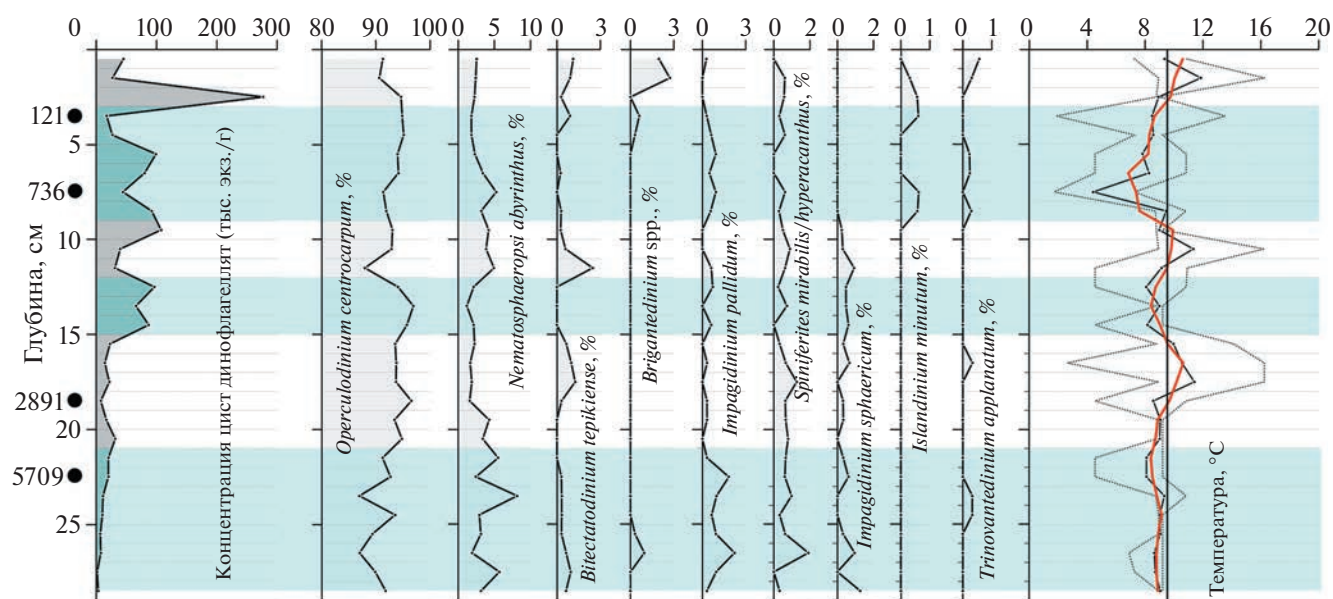


Рис. 2. Результаты микропалеонтологического изучения осадков колонки АМК-6142: общая концентрация, распределение индикаторных видов цист динофлагеллят и реконструированная летняя температура поверхностной воды. Черными кружками слева от оси ординат обозначен календарный возраст (лет назад) образцов, для которых получены радиоуглеродные датировки. На графике температуры сплошной черной линией показаны реконструированные значения, красной линией — скользящее среднее ($n = 3$), пунктирными черными линиями ограничен доверительный интервал. Вертикальная линия показывает современную среднюю летнюю температуру поверхностных вод в точке отбора колонки ($\sim 9.5^\circ\text{C}$). Голубым цветом выделены вероятные интервалы похолоданий поверхностного слоя воды.

По материалам анализа диноцист в колонке АМК-6142 реконструированы количественные значения летней температуры поверхностного слоя воды ($^\circ\text{C}$). Палеорекострукции выполнены методом современных аналогов (Modern Analogue Technic — MAT) [8, 9, 11] с использованием пакета программного обеспечения bioindic для языка программирования R и базы данных диноцист 2020 г. (1968 проб) [8]. Для оценки надежности реконструкций применена методика кодов достоверности, учитывающая для каждого образца число подсчитанных в препарате диноцист, сходство с найденными аналогами и количество наиболее близких из них [7]. Коды, рассчитанные таким образом, ранжируются от А для наиболее надежных оценок до D для реконструкций, основанных на малом количестве диноцист и/или неудачных аналогах [16]. Результаты реконструкций для всех образцов колонки АМК-6142 попали в категорию А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации цист динофлагеллят в осадках колонки АМК-6142 варьируют от 1.5 до 277 тыс./г сухого осадка (рис. 2). Все встреченные виды отличались хорошей сохранностью, что особенно важно для оценки достоверности палеорекострукций, выполняемых по микропалеонтологическим данным. В нижней части колонки, на глу-

бинах более 25 см, содержание диноцист минимально, вверх по разрезу оно увеличивается, резко возрастает на глубине 15 см, а в интервале 0–15 см достигает максимальных значений (пик отмечается на уровне 2–3 см). Кроме диноцист, в некоторых пробах встречены единичные пресноводные зеленые водоросли *Botryococcus*, пыльца наземных растений, а также органические остатки скелетов фораминифер.

Цисты динофлагеллят представлены 16 видами и видовыми группами. Преобладают виды, характерные для послеледниковых и голоценовых осадков Западной Арктики и Северной Атлантики ([14, 19] и др.). Более 85% в составе ассоциаций во всех пробах занимает *Operculodinium centrocarpum*, типичный вид для северо-восточной части Атлантического океана и Норвежского моря, считающийся индикатором атлантических водных масс. Кроме него, заметную роль в ассоциациях играют *Nematosphaeropsis labyrinthus* (до 8.1%), *Brigantedinium* spp. (до 2.7%), *Bityectatodinium tepikiense* (до 2.5%), *Impagidinium pallidum* (до 2.2%), *Spiniferites mirabilis/hyperacanthus* (до 1.9%), *S. ramosus* (до 1.9%), *Impagidinium sphaericum* (до 1.3%) и *Spiniferites elongatus* (до 1.0%). Также единично ($<1\%$) встречаются *Islandinium minutum*, *Trinovantedinium applanatum* и цисты *Pen-tapharsodinium dalei*.

Результаты количественных реконструкций показывают, что за время накопления осадков

колонки летняя температура поверхностной воды в данной точке варьировала от 4.4 до 11.8°C, оставаясь в среднем близкой к современному значению ~9.5°C [12]. В целом по результатам анализа диноцист в колонке АМК-6142 можно заключить, что в течение последних 7 тыс. лет палеоокеанологические условия в фотическом слое Лофотенской котловины были относительно стабильны, однако за это время выделяется несколько коротких смен обстановок осадконакопления.

В нижней части колонки, в интервале 21–29 см (около 5–7 тыс. лет назад (т.л.н.)), в составе ассоциаций максимального обилия достигает *I. pallidum*. Этот вид характерен для холодных, но при этом соленых вод полярной и субполярной зоны [8]. В современных осадках он широко распространен в высоких широтах, в частности, в ассоциациях диноцист Гренландского моря [14], а также в зоне Полярного фронта [19]. Повышение его содержания в осадках может указывать на эпизоды похолоданий и/или приближения фронта. Реконструированная температура поверхностных вод в данном интервале остается относительно низкой (не превышает 8.1°C).

Осадки в интервале 18–21 см (~2.8–5.0 т.л.н.) формировались, судя по составу комплексов диноцист и реконструированной температуре поверхностных вод (в среднем 8.9°C), в условиях, близких к современным.

В интервале 15–18 см (~2.1–2.8 т.л.н.) в ассоциациях микроводорослей повышается суммарная доля *B. tepikiense* и *S. mirabilis/hyperacanthus*, а также появляется *T. applanatum*. Эти виды можно считать тепловодными индикаторами для Норвежско-Гренландского бассейна. Так, *S. mirabilis/hyperacanthus* широко распространен в умеренных и экваториальных районах Атлантики [19]. Температура поверхностного слоя воды в этом интервале возрастает до 11.4°C, что почти на 2°C выше современной.

В интервале 12–15 см (~1.6–2.1 т.л.н.) температура снижается до 8.1°C. Это сопровождается уменьшением суммарной доли тепловодных видов, в частности, отсутствием *B. tepikiense*. На нижней границе этого интервала происходит скачкообразное увеличение суммарной концентрации диноцист. Похожий эпизод позднеголоценового похолодания отмечен для плато Воринг [16].

Осадки в интервале 9–12 см (~1.0–1.6 т.л.н.) характеризуются максимальной суммарной долей видов, характерных для южных умеренных районов Атлантики, а число холодноводных диноцист снижается и не превышает 1%. Наибольших значений достигает содержание *B. tepikiense*. Также заметен вклад *I. sphaericum* и *S. mirabilis/hyperacanthus*. Температуры поверхностных вод поднимаются до 11.3°C. Вероятно, это указывает

на эпизод перераспределения поверхностных водных масс, связанный с усилением влияния теплого течения.

В интервале 3–9 см (~0.1–1.0 т.л.н.) происходит самое заметное снижение реконструированных температур, они опускались до 4.4°C, а в среднем по интервалу составляли всего 7.8°C. До минимума снижается содержание *B. tepikiense*, возрастает доля *I. pallidum*, появляется *Brigantedinium* spp. В этом интервале в осадках колонки встречается *I. minutum* – самый распространенный вид в осадках шельфовых морей Северного Ледовитого океана. В районах, где температура поверхностных вод зимой опускается ниже 0°C, а летом остается ниже 5°C, *I. minutum* обычно отмечается в количествах свыше 10% [19]. *I. minutum* и *Brigantedinium* spp. широко распространены в современных осадках вдоль восточного побережья Гренландии, а также во фьордах Шпицбергена [10, 19]. Данный интервал, предположительно, может соответствовать Малому ледниковому периоду.

В самом верхнем, коротком интервале 0–3 см (последние ~100 лет) отмечается пик концентраций диноцист. Здесь присутствуют как *B. tepikiense*, *S. mirabilis/hyperacanthus* и *T. applanatum*, так и *I. minutum* и *Brigantedinium* spp. Реконструированная по диноцистам температура достигает 11.9°C.

ВЫВОДЫ

Новые результаты детального микропалеонтологического изучения осадков колонки АМК-6142 и впервые выполненные по ним количественные палеореконструкции позволили описать природные условия фотической зоны Лофотенской котловины в среднем и позднем голоцене. Установлено, что

– на протяжении последних 7 тыс. лет в юго-западной части Лофотенской котловины стабильно и постоянно присутствовали североатлантические водные массы;

– температуры поверхностных вод за последние 7 тыс. лет в целом были близки к современным, однако эпизоды похолодания и предполагаемого приближения зоны Арктического фронта к точке пробоотбора были возможны 5–7 и 1.6–2.1 т.л.н., а также в интервале 0.1–1.0 т.л.н., который, предположительно, соответствует Малому ледниковому периоду;

– примерно 2.1–2.8 и 1.0–1.6 т.л.н. осадки накапливались, вероятно, при некотором усилении влияния более теплых вод Норвежского течения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны экипажу НИС “Академик Мстислав Келдыш”, Г.В. Малафееву, С.М. Исаченко и Д.Ф. Будько за помощь в отборе проб осадков, А.А. Ключиткину за всестороннее содействие и Е.А. Агафоновой за лабораторную обработку проб. Особую благодарность мы выражаем профессору Липину Чжоу (Liping Zhou) за работу по датированию осадков колонки.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по гранту РНФ № 21-17-00235 при дополнительной поддержке по теме госзаданий Минобрнауки № FMWE-2021-0006 (отбор проб осадков в экспедициях ИО РАН) и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова № 121051100135-0 (микроскопные исследования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключиткин А.А., Кравчишина М.Д., Немировская И.А. и др. Исследование седиментосистем Европейской Арктики в 75-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2020. Т. 60 (3). С. 485–487. <https://doi.org/10.31857/S003015742003003X>
2. Ланно С.С. К вопросу о причинах адвекции тепла на север через экватор в Атлантическом океане // *Исследования процессов взаимодействия океана и атмосферы*. М.: Моск. Отд. Гидрометеоздата, 1984. С. 125–129.
3. Bauch H.A., Erlenkeuser H., Spielhagen R.F., et al. A multiproxy reconstruction of the evolution of deep and surface waters in the subarctic Nordic seas over the last 30,000 yr // *Quaternary Science Reviews*. 2001. V. 20. P. 659–678.
4. Baumann K.-H., Matthiessen J. Variations in surface water mass conditions in the Norwegian Sea: Evidence from Holocene coccolith and dinoflagellate cyst assemblages // *Marine Micropaleontology*. 1992. V. 20. P. 129–146.
5. Blindheim J., Rey F. Water-mass formation and distribution in the Nordic Seas during the 1990s // *ICES Journal of Marine Science*. 2004. V. 61. P. 846–863.
6. de Vernal A., Henry M., Bilodeau G. Micropaleontological preparation techniques and analyses. Notes prepared for students of course SCT 8245, Département des Sciences de la Terre, UQAM, Montréal // *Les Cahiers du GEOTOP*. 2010. No. 3. 32 p.
7. de Vernal A., Hillaire-Marcel C., Rochon A., et al. Dinocyst-based reconstructions of sea ice cover concentration during the Holocene in the Arctic Ocean, the northern North Atlantic Ocean and its adjacent seas // *Quaternary Science Reviews*. 2013. V. 79. P. 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.07.006>
8. de Vernal A., Radi T., Zaragosi S., et al. Distribution of common modern dinoflagellate cyst taxa in surface sediments of the Northern Hemisphere in relation to environmental parameters: The new n = 1968 database // *Marine Micropaleontology*. 2020. V. 159. P. 101796. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2019.101796>
9. de Vernal A., Rochon A., Fréchette B., et al. Reconstructing past sea ice cover of the Northern Hemisphere from dinocyst assemblages: Status of the approach // *Quaternary Science Reviews*. 2013. V. 79. P. 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.06.022>
10. Grøsfjeld K., Harland R., Howe J. Dinoflagellate cyst assemblages inshore and offshore Svalbard reflecting their modern hydrography and climate // *Norw. J. of Geol.* 2009. V. 89. P. 121–134.
11. Guiot J., de Vernal A. Transfer functions: Methods for quantitative paleoceanography based on microfossils / Proxies in Late Cenozoic Paleocyanography. Hillaire-Marcel C., de Vernal A. (eds.). Amsterdam: Elsevier Science, 2007. P. 523–563. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01018-4](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01018-4)
12. Locarnini R.A., Mishonov A.V., Antonov J.I., et al. World Ocean Atlas 2013, Volume 1: Temperature / NOAA Atlas NESDIS. 2013. V. 73. 40 p. <https://doi.org/10.7289/V55X26VD>
13. Reimer P.J., Austin W.E.N., Bard E. The INTCAL20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal kBP) // *Radiocarbon*. 2020. V. 62(4). <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>
14. Rochon A., de Vernal A., Turon J.-L., et al. Recent dinoflagellate cysts of the North Atlantic Ocean and adjacent seas in relation to sea-surface parameters // *AASP Contribution Series*. 1999. V. 35. P. 1–146.
15. Stuiver M., Reimer P.J. Extended ¹⁴C data base and revised CALIB 3.0 ¹⁴C age calibration program (CALIB rev. 8) // *Radiocarbon*. 1993. V. 35. P. 215–230.
16. Van Nieuwenhove N., Baumann A., Matthiessen J., et al. Sea surface conditions in the southern Nordic Seas during the Holocene based on dinoflagellate cyst assemblages // *The Holocene*. 2016. V. 26 (5). P. 722–735.
17. Van Nieuwenhove N., Head M.J., Limoges A. An overview and brief description of common marine organic-walled dinoflagellate cyst taxa occurring in surface sediments of the Northern Hemisphere // *Marine Micropaleontology*. 2020. V. 159. P. 101814. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2019.101814>
18. Vorren T.O., Laberg J.S., Blaume F. The Norwegian-Greenland Sea continental margins: morphology and Late Quaternary sedimentary processes and environment // *Quaternary Science Reviews*. 1998. V. 17. P. 273–302.
19. Zonneveld K.A.F., Marret F., Versteegh G.J.M., et al. Atlas of modern dinoflagellate cyst distribution based on 2405 data points // *Review of Palaeobotany and Palynology*. 2013. V. 191. P. 1–197.
20. Zonneveld K.A.F., Pospelova V. A determination key for modern dinoflagellate cysts // *Palynology*. 2015. V. 39 (3). P. 387–409.

NORWEGIAN SEA HOLOCENE ENVIRONMENTS BASED ON THE FOSSIL MICROALGAE ASSEMBLAGES

T. S. Klyuvitkina^{a,#}, E. A. Novichkova^b, A. G. Matul^b, and M. D. Kravchishina^b

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^b*Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: t.klyuvitkina@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS L.I. Lobkovskiy July 19, 2023

Detailed micropaleontological analysis was performed on the sediment core AMK-6142 collected in the deep-sea southwestern part of the Lofoten Basin in the Norwegian Sea. Summer sea-surface temperature for the last 7 cal. ky was reconstructed from dinocyst assemblages using the modern analogue technique (MAT). Sea-surface temperature reconstruction and dinocysts species composition indicate repeated changes in the surface environments during the Middle and Late Holocene. Episodes of cooling and probable displacement of the Arctic Front to the southwestern part of the Lofoten Basin were recorded for 5–7, 1.6–2.1, and 0.1–1.0 cal. ka BP.

Keywords: North Atlantic, paleoreconstructions, dinoflagellate cysts, Arctic Front

УДК 535:621.373.826:539

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА В ЗАДАЧАХ МОНИТОРИНГА МОРСКИХ АКВАТОРИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. А. В. Буланов^{1,*}, В. А. Крикун¹

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 04.07.2023 г.

Поступило 04.07.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Продemonстрированы возможности обнаружения и оперативного анализа химических элементов в морской воде с применением ультразвуковой искровой спектроскопии. Исследования проводились с помощью специально разработанного автоматизированного комплекса для спектральных и гидрофизических исследований, который прошел многодневную успешную апробацию в экспедиционных условиях в Японском море (рейс № 81 НИС “Профессор Гагаринский”) и Атлантическом океане (рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров”). Получены новые данные по распределению растворенных химических элементов и состоянию морской воды с высоким пространственным разрешением вдоль протяженных трасс и на многодневных полигонах в Японском море и в Атлантическом океане. Комплекс и использованные методы могут быть рекомендованы для проведения *in situ* исследований состояния природных акваторий.

Ключевые слова: лазерный индуцированный пробой, спектроскопия, ультразвук

DOI: 10.31857/S2686739723601473, **EDN:** SDOLHN

ВВЕДЕНИЕ

Регулярные измерения с применением лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), проводимые в водной среде, необходимы для решения многих фундаментальных и прикладных задач [1–7]. Так, например, всесторонние изучения стоков, эмиссии и “захоронения” углекислого газа в различных средах, известных как карбоновые полигоны, становятся все более актуальными из-за растущей антропогенной нагрузки на экосистемы и введения международных углеродных налогов. Возникла настоятельная необходимость в разработке новых методов, оперативных во времени и позволяющих реализовать высокую детальность измерений в пространстве. Новые оптические методы на основе ЛИС измерения содержания химических веществ в морской воде [3–5, 8–11] позволяют оперативно проводить анализ конденсированных сред, но, к сожалению, традиционный метод ЛИС не позволяет реализовать чувствительность, сравнимую с химическими методами анализа. Создание комбинированного метода ЛИС с применением

ультразвука позволяет приблизиться по чувствительности к анализу прецизионными химическими методами, при этом благодаря оперативности и высокой детальности измерений новый метод может стать более практичным и перспективным [11, 13, 14].

Важные работы были связаны с изучением совместного воздействия лазерного излучения и ультразвука [13–15]. Оказалось, что ультразвук сильно влияет на динамику пузырьков, образующихся в результате лазерного пробоя в воде. Так, для пузырька в отсутствие звука максимальный размер равен $\sim 30 \times 55$ мкм, время коллапса 2.2 мкс. Важно, что динамика пузырька в поле ультразвука зависела от фазы поля. В фазах растяжения наблюдалось наибольшее влияние ультразвука. Максимальный размер оказался существенно выше по сравнению со случаем пузырьков без звука: радиус ~ 100 мкм, время коллапса 15 мкс. Анализировали также влияние амплитуды звука. Как правило, наблюдалось увеличение максимального радиуса пузырька при увеличении амплитуды ультразвука. В работе [11, 13, 14] были представлены результаты эффективности оптоакустического преобразования в разбавленных суспензиях под действием лазерного импульса наносекундной длительности. Было показано,

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: a_bulanov@me.com

что в микронеоднородных средах наблюдается конкуренция термооптического и кавитационного преобразования звука, приводящая к существенным флуктуациям акустического отклика от одного лазерного импульса к другому. В итоге был сделан вывод, что гистограммы амплитуд акустических сигналов могут быть использованы для дискриминации механизмов оптоакустического преобразования, а также могут быть положены в основу метода диагностики малого содержания нерастворимой фазы в жидкостях. Сходные результаты были получены в работе [15].

Ниже в работе развивается метод использования дополнительного облучения ультразвуком области лазерного пробоя с целью повышения эффективности ЛИС для элементного анализа морской воды в натурных экспедиционных условиях. Представлено описание автоматизированного комплекса для гидрофизических и спектральных исследований, который прошел апробацию в экспедиционных условиях в Японском море (рейс № 81 НИС “Профессор Гагаринский”) и Атлантическом океане (рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров”).

МЕТОД УЛЬТРАЗВУКОВОГО ЛИС

Для практического осуществления элементного анализа в жидкости комбинированным методом ультразвукового ЛИС были собраны экспериментальные комплексы на основе лазеров Nd:YAG “Brilliant” со следующими параметрами излучения: длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе до 180 мДж, изменяющаяся в режиме модулированной добротности, частота повторения импульсов 1–15 Гц. Типичная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Лазер обеспечивал импульсный режим генерации плазмы на поверхности водных растворов. Плотность мощности лазерного излучения дополнительно возрастала за счет острой фокусировки излучения в необходимом месте (в толще жидкости, на поверхности или вблизи поверхности жидкости) с помощью линз с различными фокусными расстояниями $F = 40, 75$ и 125 мм. Регистрация оптического пробоя осуществлялась с применением оптического многоканального анализатора спектров Flame Vision PRO System, с временным разрешением 3 нс, т.е. в области фокусировки возникал оптический пробой, излучение которого с помощью кварцевой линзы или световода направлялось на входную щель спектрографа Spectra Pro, сопряженного со стробируемой CCD камерой. Данная схема обеспечивала задержку регистрации импульса относительно начала оптического пробоя и варьирование времени экспозиции сигнала от 10 нс до 50 мкс от начала лазерного пробоя. С учетом варьирования задержек и экспозиций были найде-

ны необходимые оптимальные условия регистрации оптического пробоя внутри жидкости.

Дополнительно к стандартным схемам ЛИС использовалось акустическое излучение на ультразвуковых частотах достаточно высокой мощности. Управление излучением ультразвука осуществлялось с помощью цифрового генератора сигналов произвольной формы GSPF_053 (Руднев и Шиляев, Россия) и широкополосного усилителя с амплитудой ультразвука до 105 кПа. Выбор частотного диапазона, мощности ультразвука и их практического воплощения в ультразвуковые излучатели различной конфигурации (сферические, кольцевые и цилиндрические резонаторы) проходил в зависимости от степени воздействия ультразвука для каждого эксперимента ЛИС. Акустическая эмиссия регистрировалась с помощью гидрофона типа 8103 фирмы Брюль и Кьер (Дания). Запись аналоговых сигналов осуществлялась на персональный компьютер с помощью АЦП типа E20–10 фирмы Л – кард с частотой квантования от 1 до 5 МГц.

На рис. 2 представлены линии натрия при лазерном пробое с дополнительным использованием ультразвука и без ультразвука при 3.5% раствора NaCl, что соответствует концентрации соли в морской воде Японского моря. Уровень лазерного излучения был пороговым для пробоя жидкости и в этом случае эффект усиления линии натрия за счет воздействия ультразвука при лазерном пробое проявлялся наиболее ярко. Таким образом, эффект дополнительного воздействия ультразвука можно положить в качестве важного дополнительного фактора в целях повышения чувствительности метода ЛИС для элементного анализа морской воды.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для обнаружения в экспедиционных условиях химических элементов в морской воде методом ЛИС был создан компактный автоматизированный экспериментальный комплекс, позволяющий одновременно измерять также другие гидрофизические параметры, важные для океанографических измерений. Принципиальная схема представлена на рис. 3. Вода доставлялась из моря или другого водоема в специальную кювету насосом. Возможны два варианта. Первый, когда лазер обеспечивал импульсный режим генерации плазмы на поверхности воды и аэрозольного дисперсного облака, создаваемого ультразвуком. Второй – наиболее практичный, когда эмиссионные спектры в дисперсных каплях возникают под действием высоковольтного искрового разряда. Ультразвуковое излучение с помощью пьезокерамических излучателей различной конфигурации (сфериче-

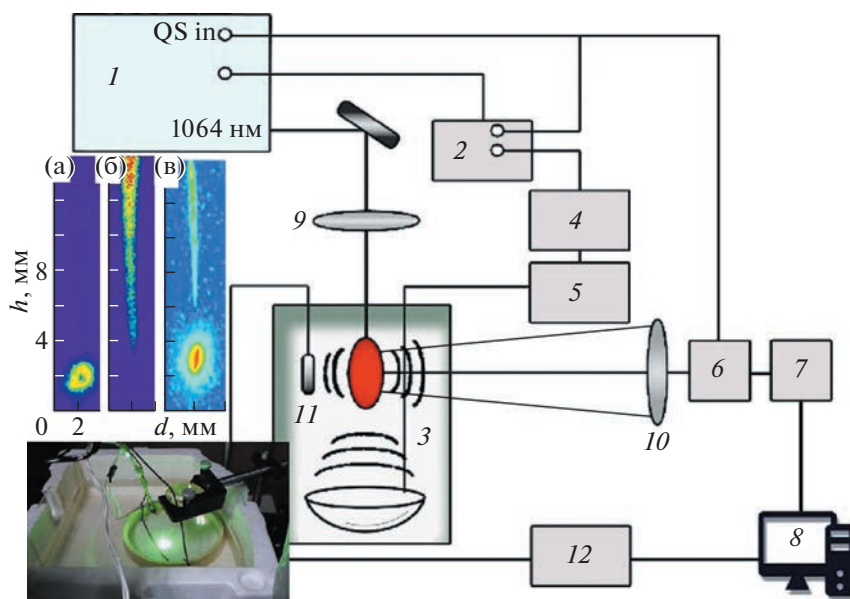


Рис. 1. Схема эксперимента и фотография с акустическим излучателем: 1 – лазер, 2 – генератор задержек, 3 – ультразвуковой излучатель, 4 – генератор импульсов произвольной формы ГСПФ 053, 5 – усилитель мощности У7– 5 или Phonic для излучателя, 6 – CCD камера, 7 – монохроматор, 8 – компьютер, 9 – поворотное зеркало и линза, 10 – линза, 11 – гидрофон Brüel&Kjær, 12 – АЦП плата. На фотографии: желтый цилиндр – пьезокерамический излучатель с резонансной частотой 29 кГц, черный цилиндр вблизи внутренней поверхности излучателя – гидрофон типа 8103 фирмы Брюль и Кьер. Показано изображение трех типов пробы: (а) – в толще воды, (б) – на поверхности, (в) – комбинированный пробой – частично на поверхности и в толще воды.

ских, кольцевых и цилиндрических резонаторов) проводилось для создания аэрозольного дисперсного облака. Внутри комплекса установлен микрокомпьютер, позволяющий производить не только регистрацию данных, но и их предварительную обработку. Наличие в комплексе автономного источника питания на базе литий-ионной батареи с емкостью 10000 мАч позволяет использовать его в местах, полностью лишенных электрической энергии, а при наличии убежища, защищенного от атмосферных осадков, комплекс способен работать без вмешательства человека на протяжении двух суток.

Основу комплекса составляли проточные датчики температуры и солености, проточный искровой спектрометр и газовый анализатор углекислого газа. Проточная система использовалась для выполнения непрерывных измерений в поверхностном слое гидрологических и оптических параметров. Схема проточной системы на борту НИС “Академик Борис Петров” (рейсе № 52) представлена на рис. 3.

Проточный искровой комплекс разработан в ТОИ ДВО РАН. Автоматизированный искровой комплекс [17], состоящий из монохроматора ML-44 Solar Laser Systems, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Hamamatsu H9306-02, совмещенного с АЦП AD7606 и raspberry pi 3, использовался для исследования спектральных характеристик морской воды в проточной системе, который поз-

воляет измерять эмиссионные спектры растворенных в воде элементов в оптическом диапазоне 190–900 нм, таких как углерод на длинах волн 193 нм (атомарная линия углерода CI 193 нм) и 248 нм (атомарная линия углерода CI 248 нм), магний на длине волны 279 нм (ионная линия магния Mg II 279 нм), кальция на длинах волн 393 и 396 нм (ионные линии Ca II 393 нм и Ca II 396 нм),

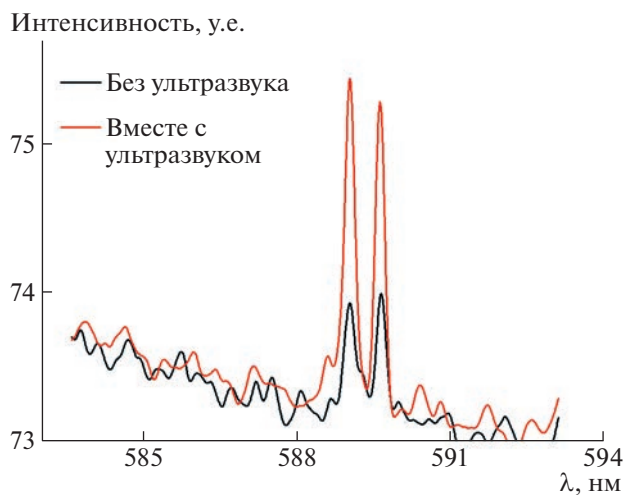


Рис. 2. Интенсивность линий натрия с использованием и без использования ультразвука при 3.5% концентрации раствора NaCl.

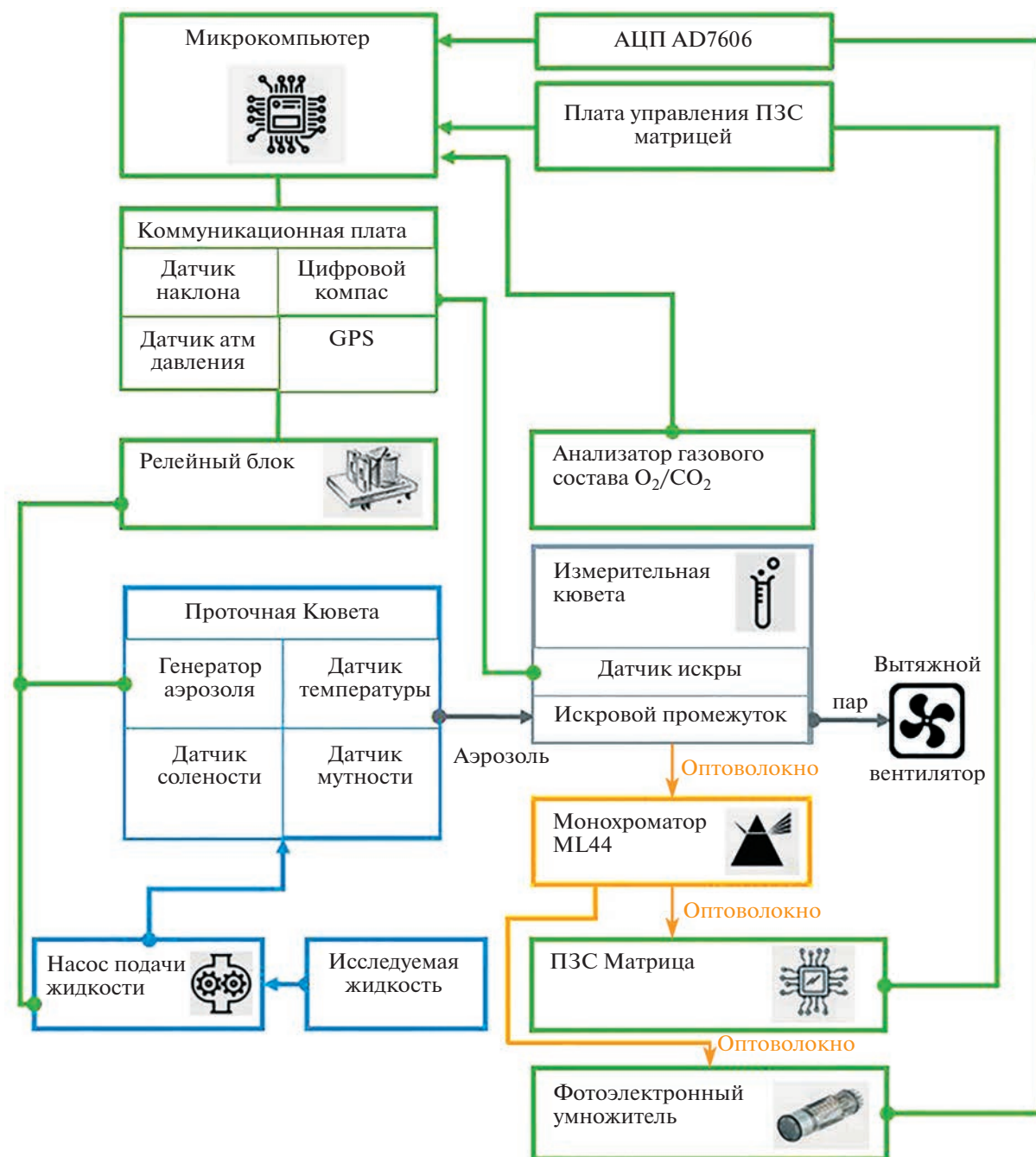


Рис. 3. Блок-схема (а) для исследования гидрофизических и спектральных характеристик морской воды.

натрия на длине волны 589 нм (атомарная линия дублета натрия Na I 589 nm) [16]. Измерения проводились с интервалом 10 мин. Важным отличием в работе автоматизированного комплекса с проточной ячейкой было использование ультразвука для создания аэрозольного облака. Спектральные данные были получены не в объеме жидкости, а в аэрозольном облаке с помощью электрического разряда, т.е. создание плазмы для проведения спектральных измерений проходило с помощью

электрического разряда в мелкодисперсных каплях воды. Эмиссионные спектры, возникающие под действием искрового разряда в кювете, характеризуют химический состав исследуемой жидкости. Далее они анализировались при помощи монохроматора и ПЗС матрицы, регистрировались и записывались в устройство хранения данных микрокомпьютера.

Измерения растворенного углекислого газа в проточной системе проводились с использовани-

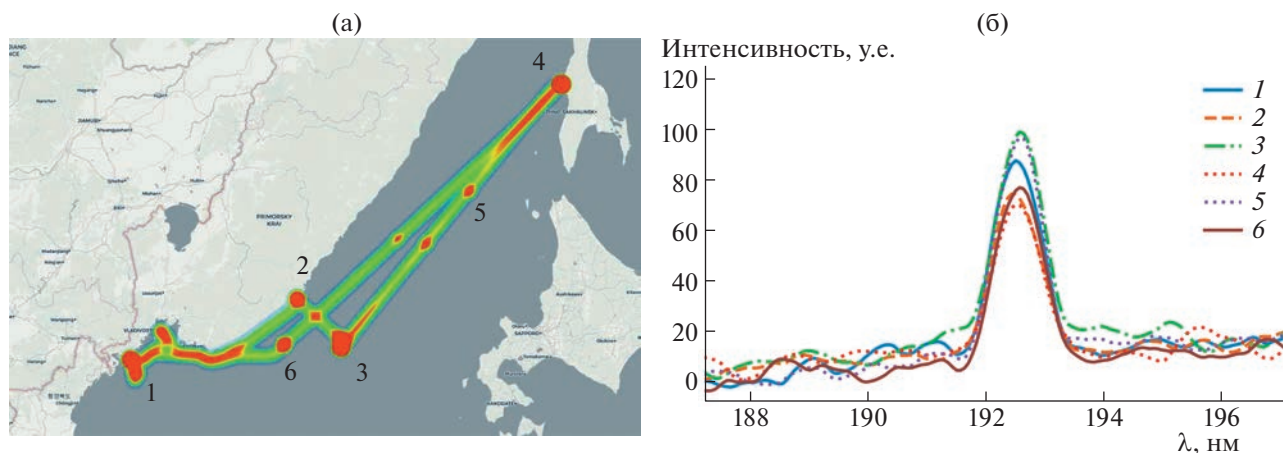


Рис. 4. Карта плотности измерений спектрометрических и гидрофизических параметров вдоль маршрута НИС “Профессор Гагаринский” рейс № 81, 01–14. 08.2022 г. (а) и интенсивности линий углерода, полученных в различных координатных точках в верхнем слое Японского моря (б).

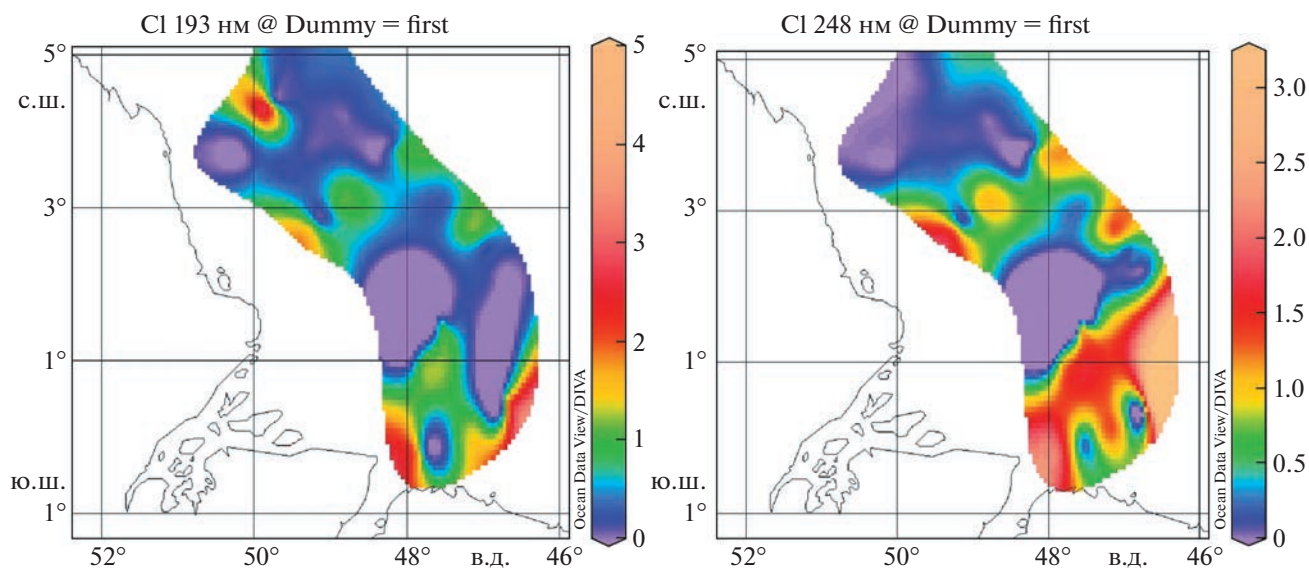


Рис. 5. Распределение интенсивности атомарных линий углерода CI 193 и CI 248 нм, полученных в Атлантическом океане (рейс № НИС “Академик Борис Петров”).

ем газового анализатора Licor Li-840A с интервалом 1 с.

Для одновременной записи данных была создана специальная методика использования микрокомпьютера. Она заключается в том, что когда термосоленограф SBE-45 фирмы SeaBird подключается к питанию, он начинает передавать данные о температуре, проводимости и солёности через последовательный порт. Эти измерения декодируются в реальном времени с помощью языка Python и записываются в базу данных временных рядов influxdb. Затем эти данные отображаются в реальном времени через web-интерфейс и

впоследствии собираются в многомерный формат файлов netCDF, который может быть просмотрен и проанализирован с помощью различных программ, таких как ODV, Matlab и другие.

Измерения характеристик верхнего слоя моря автоматизированным комплексом проточным методом позволяют провести оперативное изучение изменчивости структуры морской среды вдоль трассы судна с высоким пространственным разрешением, что имеет важное значение при изучении границ водных масс, течений, вихревых образований, зон подъема и выхода глубинных вод и т.п.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОРСКОЙ ВОДЫ

Комплекс был использован в натурных исследованиях в экспедиции в Японском море и Татарском проливе в рейсе № 81 НИС “Профессор Гагаринский” с 1 по 14 августа 2022 г. На рис. 4 показано распределение температуры воды вдоль маршрута судна и интенсивности линий углерода, полученных в различных координатных точках в верхнем слое Японского моря, которые регистрировались комплексом.

Комплекс также был использован в натурных исследованиях в экспедиции в Атлантическом океане в рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров” в октябре–декабре 2022 г. На рис. 5 показано распределение интенсивности атомарных линий углерода СІ 193 нм и СІ 248 нм, полученных в плюме реки Амазонки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрировано усиление возможностей обнаружения химических элементов в морской воде с использованием дополнительного облучения ультразвуком области лазерного пробоя, повышающего эффективность лазерной искровой спектроскопии. Полученные результаты нашли воплощение в автоматизированном комплексе для гидрофизических и спектральных исследований, который прошел многодневную успешную апробацию в экспедиционных условиях в Японском море и Атлантическом океане. С его помощью получены новые данные по распределению растворенных элементов, включая углерод, и состоянию морской воды с высоким пространственным разрешением в карбоновом полигоне в Японском море и Татарском проливе в период рейса № 81 НИС “Профессор Гагаринский” в августе 2022 г. в Атлантическом океане в рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров” в октябре–декабре 2022 г. Автоматизированный комплекс и использованные методы могут быть рекомендованы для проведения *in situ* исследований и оперативного анализа химических элементов в морской воде с применением ультразвуковой искровой спектроскопии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20075).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies C.M., Telle H.H., Montgomery D.J. // Spectrochim. Acta Part B. 1995. V. 50. P. 1059–1075.
2. Cremers D.A. and Radziemski L.J., Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 2006, p. 282.
3. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Springer Series in Optical Sciences 182, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014), 575 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085>
4. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 16. С. 55–60.
5. Il'in A. A. et al. Atmospheric and Oceanic Optics 22.5. 2009. V. 551–555. <https://doi.org/10.1134/S102485600905008X>
6. Hahn D.W. and Omenetto N. // Appl. Spectrosc., 2012. V. 66. № 4. P. 347–419.
7. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudioso R., Amoroso S., De Pascale O., Spectrochim. Acta, Part B. 2012. V. 78. № 6. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>
8. Boyang Xue, Ye Tian, Yuan Lu, Ying Li, Ronger Zheng, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019. V. 151. № 1. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.005>
9. Noll R., Laser- Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Springer, Berlin, (2012).
10. Букин и др. Bukin O. A., et al. Atmospheric and oceanic optics 23.4 (2010): 328–333. <https://doi.org/10.1134/S1024856010040135>
11. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 23. С. 34–37. <https://doi.org/10.21883/00000000000>
12. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., and Zheng R.E., Appl. Phys. Lett. 110, 101102 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4977893>
13. Буланов А.В., Соседко Е.В. Доклады Российской академии наук. Науки о земле. 2020. Т. 491. № 1. С. 92–96. <https://doi.org/10.31857/s2686739720030020>
14. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. Вып. 5. С. 12–15. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.05.50669.18598>
15. Егеров С.В., Овчинников О.Б., Фокин А.В. Оптоакустическое преобразование в суспензиях: конкуренция механизмов и статистические характеристики// Акустический журнал, 2005, 51, 2, С. 204–211.
16. Atomic Spectra Database. <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
17. Bulanov A. V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S32–S36. <https://doi.org/10.3103/S1062873822700344>

ON THE POSSIBILITY OF ELEMENTAL ANALYSIS IN THE TASKS OF MONITORING MARINE AREAS USING ULTRASONIC SPARK SPECTROSCOPY

A. V. Bulanov^{a,#} and V. A. Krikun^a

*^aIl'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok,
Russian Federation*

[#]E-mail: a_bulanov@me.com

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh July 4, 2023

The possibilities of detection and operational analysis of chemical elements in seawater using ultrasonic spark spectroscopy are demonstrated. The research was carried out with the help of a specially developed automated complex for spectral and hydrophysical studies, which was successfully tested for many days in expedition conditions Sea of Japan (cruise No. 81 of the R/V Professor Gagarinsky) and the Atlantic Ocean (cruise No. 52 of the R/V Academician Boris Petrov). New data have been obtained on the distribution of dissolved chemical elements and the state of seawater with high spatial resolution along long trails and at multi-day landfills in the Sea of Japan and in the Atlantic Ocean. The complex and the methods used can be recommended for in-situ studies of the state of natural water areas.

Keywords: laser induced breakdown, spectroscopy, ultrasound

УДК 504.4.054:550.47

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ОСАДКАХ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ РОССИЙСКОГО СЕКТОРА ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2023 г. И. А. Немировская^{1,*}, А. В. Храмова¹,
Член-корреспондент РАН П. О. Завьялов¹, Б. В. Коновалов¹

Поступило 10.07.2023 г.
После доработки 02.08.2023 г.
Принято к публикации 04.08.2023 г.

Определены современный уровень и происхождение углеводородов (УВ): алифатических — АУВ и полициклических ароматических — ПАУ (сентябрь 2021 г., май и сентябрь 2022 г.) во взвеси поверхностных вод (для АУВ — 20 мкг/л ИК-метод; ПАУ — 130 нг/л, флуоресцентный метод) и в донных осадках прибрежных районов кавказского сектора Черного моря РФ. Несмотря на снижение концентраций УВ в поверхностных водах в последние годы, к наиболее загрязненным районам относятся, как и ранее, Керченский пролив. Аккумуляция УВ происходит в донных осадках, что приводит к росту их содержания в составе $C_{орг}$ (для АУВ до 14.2% район Туапсе и 13.1% район Новороссийска). Установлено, что наряду с загрязнением на уровни УВ большое влияние оказывают природные процессы (продуктивность района, флюидные потоки из толщи осадков).

Ключевые слова: алифатические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, Черное море, прибрежные районы, поверхностные воды, взвесь, донные осадки

DOI: 10.31857/S2686739723601588, EDN: IVUAYA

В последние годы, когда уровень нефтяного загрязнения почти повсеместно снизился [1, 2], все более остро становится проблема дифференциации углеводородов (УВ) антропогенных, поступающих от загрязнения нефтью и нефтепродуктами, и биогенных, входящих в липидную фракцию водных организмов. Для Черного моря эти исследования особенно актуальны, так как в последние годы, море превратилось в зону основного российского нефтяного экспорта [3]. Объем транспортировки нефти танкерами в море оценивается около 150 млн. т/год, что создаст потенциальную угрозу возникновения аварийных ситуаций. С учетом аварийных потерь 30 т на 1 млн т перевозимой нефти, суммарный объем аварийных разливов при штатных операциях будет составлять около 4500 т/год [4]. Аварийные потери надо, как минимум, необходимо удвоить (до 9000 т) за счет поступлений при операциях с балластными водами, при погрузке и разгрузке в портах, а также при регламентированных сбросах нефтесодержащих отходов.

С целью изучения современного уровня и происхождения УВ (алифатических — АУВ и поли-

циклических ароматических — ПАУ) проведено их изучение в сентябре 2021 г., в мае и сентябре 2022 г. во взвеси поверхностных вод и в донных осадках в сравнении с более ранними данными, полученными в этих районах Черного моря. Исследованиями были охвачены: акватории, прилегающие к Керченскому проливу, Новороссийску, Туапсе, Лазаревскому и Архипо-Осиповке, в Геленджикской и Голубой бухтах (рис. 1).

В исследованиях использовали методы, принятые при анализе нефтяных и биогенных УВ. Пробы отбирали на гидрологических станциях: воду — пластиковыми батометрами, поверхностный слой донных осадков (0–5 см) — дночерпателем Ван-Вина. Взвесь выделяли на фильтры GF/F. Концентрацию взвеси $C_{вв}$ и ее компонентов, минеральной — $C_{мв}$ и органической — $C_{ов}$ составляющей, определяли фотометрически [5], концентрацию хлорофилла “а” ($chl\ a$) — по [6]. УВ экстрагировали метиленхлоридом из фильтров GF/F и из фракции донных осадков 0.25 мм. АУВ определяли методом ИК-спектроскопии [1, 7, 8], суммарную концентрацию ПАУ — флуоресцентным методом [9], состав — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [8]. В результате были определены индивидуальные ПАУ, принятые ЕРА в качестве приоритетных загрязняющих веществ [10]. Подробности методических процедур описаны [1, 5–9].

¹Институт океанологии им. П. П. Шишова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nemir44@mail.ru

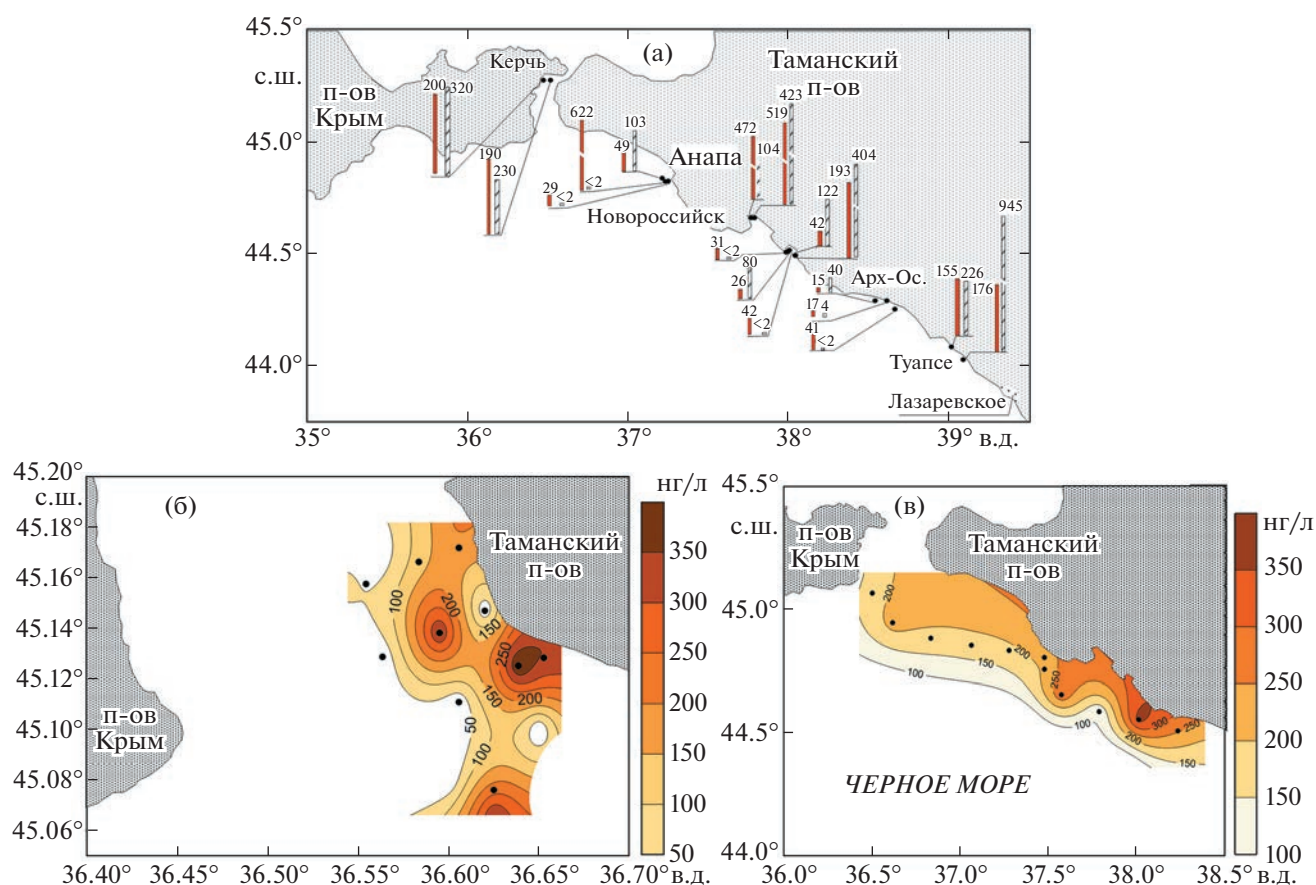


Рис. 1. Карта отбора проб в сентябре 2023 г., и концентрации АУВ (мкг/г, темные столбцы) и ПАУ (нг/г, заштрихованные столбцы) в поверхностном слое донных осадков (а) и распределение ПАУ в поверхностных водах: в Керченском проливе (б) и в акватории кавказского побережья (в).

В поверхностных водах Керченского пролива в июле 2021 г. содержание АУВ (в среднем 74 мкг/л) и ПАУ (в среднем 247 нг/л) снизилось по сравнению с 2019–2020 гг. (табл. 1), несмотря на то, что концентрации взвеси оставались на одном уровне, а содержание хл *a* возросло (в среднем до 0.78 мкг/л). В сентябре 2022 г., несмотря на некоторое увеличение содержания взвеси (в среднем до 1.69 мг/л), произошло дальнейшее снижение концентраций АУВ и ПАУ: в среднем до 37 мкг/л и до 187 нг/л, т.е. в 2 и 1.3 раза соответственно (табл. 1). В акватории от Керченского пролива до Архипо-Осиповки содержание УВ было близким к водам самого пролива: в среднем для АУВ и ПАУ 38 мкг/л и 186 нг/л, в пересчете на взвесь: 49 мкг/мг и 242 нг/мг. Несмотря на довольно высокие концентрации АУВ, состав алканов не соответствовал нефтяному плавному распределению гомологов. Преобладали в основном высокомолекулярные алканы. Значения СР1 (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) >1 , что может указывать на преимущественно аллохтонную природу АУВ. Тем не менее доминирование среди изо-соединений

фитана над пристаном ($i-C_{19}/i-C_{20} = 0.09–0.21$) и низкие значения коэффициента изопреноидности — $K_i = (i-C_{19} + i-C_{20})/(C_{17} + C_{18}) = 0.14–0.20$ могут свидетельствовать в пользу влияния нефтяных загрязняющих веществ [2, 8]. Последнее подтверждают также низкие значения (<1) таких маркеров, как C_{17}/C_{25} и $Paq = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$.

В Геленджикской бухте в сентябре 2021 г. максимальная концентрация АУВ в поверхностных водах установлена в восточной части (47 мкг/л), что совпадало с максимальными концентрациями здесь минеральной и органической фракций взвеси (3.8 мг/л C_{BMB} и 0.6 мг/л C_{BOB}). В составе алканов в этот период во взвеси распределение гомологов было бимодальным. В низкомолекулярной области доминировали $n-C_{15}$ и $n-C_{19}$ — гомологи фитопланктона. В большинстве проб отношение низко- к высокомолекулярным алканам ($L/H = (\Sigma(C_{10–24})/\Sigma(C_{25–35}))$) колебалось в интервале 0.87–1.34. Только в открытых водах моря распределение гомологов отличалось отсутствием максимума в низкомолекулярной области, то

Таблица 1. Концентрации органических соединений и взвеси в поверхностных водах прибрежных районов кавказского сектора РФ

Дата/п*	Липиды, мкг/л	АУВ, мкг/л	ПАУ, нг/л	Хл а, мкг/л	Взвесь, мг/л
	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее
Керченский пролив					
04.2019/35	<u>91–266</u> 141	<u>69–186</u> 102	не определяли	<u>0.13–2.89</u> 0.76	<u>0.51–3.21</u> 1.39
09. 2019/24	<u>95–213</u> 159	<u>55–138</u> 93	не определяли	<u>0.13–1.55</u> 0.46	<u>0.32–3.48</u> 0.99
07.2020/38	<u>55–449</u> 137	<u>28–254</u> 78	<u><2–804</u> 207	<u>0.03–0.66</u> 0.18	<u>0.66–2.43</u> 1.18
07.2021/16	<u>81–316</u> 133	<u>32–214</u> 74	<u>189–385</u> 247	<u>0.20–3.39</u> 0.78	<u>0.36–3.48</u> 1.20
09.2022/11	<u>38–80</u> 60	<u>21–49</u> 37	<u><2–409</u> 187	<u>0.24–0.86</u> 0.56	<u>0.52–1.96</u> 1.85
От Керченского пролива до Архипо-Осиповки					
09.2022/18	<u>31–147</u> 78	<u>20–57</u> 38	<u>69–417</u> 186	<u>0.17–1.91</u> 0.58	<u>0.49–2.00</u> 0.77
Геленджикская бухта					
09.2021/15	<u>15–288</u> 44	<u>6–47</u> 19	<u>3–200</u> 94	<u>0.58–2.82</u> 1.36	<u>1.19–4.41</u> 1.73
05.2022/20 пов-ть	<u>22–68</u> 33	<u>8–36</u> 21	<u><2–141</u> 95	<u>0.26–0.57</u> 0.38	<u>0.44–1.21</u> 0.80
05.2022/7 дно	<u>20–45</u> 28	<u>14–24</u> 22	<u><2–132</u> 88	<u>0.04–0.14</u> 0.07	<u>0.40–1.21</u> 0.87
Голубая бухта					
09.2021/4	<u>21–27</u> 25	<u>15–22</u> 17	<u>75–138</u> 96	<u>0.42–0.57</u> 0.47	<u>0.78–4.41</u> 1.45
Район, прилегающий к Геленджикской бухте					
09.2021/8	<u>22–35</u> 27	<u>10–23</u> 16	<u>18–177</u> 90	<u>0.42–0.64</u> 0.49	<u>0.78–1.39</u> 1.14
Туапсе					
05.2022/2	<u>38–46</u> 42	<u>17–24</u> 21	<u>47–111</u> 79	<u>0.11–0.16</u> 0.13	<u>1.74–1.88</u> 1.82
Лазаревское					
05.2022/2	<u>24–34</u> 29	<u>22–29</u> 26	<u>83–133</u> 108	<u>0.03–0.05</u> 0.04	<u>1.18–1.88</u> 1.52
Архипо-Осиповка					
05.2022/2	<u>21–35</u> 28	<u>18–28</u> 23	<u>83–87</u> 85	<u>0.03–0.04</u> 0.04	<u>2.25–2.85</u> 2.54

* – количество проб.

есть автохтонные процессы здесь происходили в меньшей степени, и отношение L/H изменялось в интервале 0.47–0.60. В высокомолекулярной области распределение гомологов было довольно плавным, что характерно для алканов фильтрационной взвеси, так же, как и для нефтяных углеводородов [7]. Поэтому значения $СРІ$ лишь незначительно превышали 1. Более высокие величины $СРІ$ характерны для прибрежных станций и, скорее всего, обусловлены поступлением терригенных УВ, образующихся при эрозии береговых отложений.

Концентрации ПАУ в сентябре 2021 г. в поверхностных водах изменялись от 3 до 200 нг/л (табл. 1), с максимумом так же, как и АУВ в восточной части бухты. В составе ПАУ (метод ВЭЖХ) во взвеси поверхностных вод доминировали фенантрен и флуорантен — наиболее устойчивые полиарены. В составе нафталинов выделялись пики метилированных гомологов, характерные для нефтяных полиаренов, а также флуортена и пирена, образующихся в продуктах горения [8, 11, 12].

В мае 2022 г. содержание АУВ в поверхностных водах Геленджикской бухты осталось на уровне сентября 2021 г. (в среднем 21 мкг/л). Однако изменилось латеральное распределение концентраций АУВ, вызванное более высокими величинами взвеси, $С_{орг}$ и хл a в северной части бухты в акватории, прилегающей к г. Геленджик. В придонном горизонте концентрации были близки к поверхностным, только содержание ПАУ снизилось (в среднем с 97 до 88 нг/л), так как основной их источник — атмосфера [7].

В этот период были отобраны также пробы в акваториях Туапсе, Архипо-Осиповки и Лазаревского (табл. 1). Несмотря на то что количество взвеси в этих районах оказалось значительно выше (в среднем 1.52–2.64 мг/л), концентрации АУВ (в среднем 21–26 мкг/л, ПАУ — 79–108 нг/л) незначительно отличались от их содержания в Геленджикской и Голубой бухтах. Однако состав алканов в отдельных пробах характеризовался плавным распределением гомологов, присущим выветренным нефтяным АУВ. Поэтому значения $СРІ$ были минимальными (1.07–1.1). В составе ПАУ в поверхностных водах во взвеси в этих акваториях доминировали фенантрен, флуорантен и пирен.

Донные осадки в акватории Керченского пролива представлены грубодисперсными отложениями, в некоторых случаях с ракушкой и с довольно низким содержанием $С_{орг}$ (0.34–0.72%, табл. 2). Однако в сентябре 2022 г. смогли отобрать алевритовые илы, и $С_{орг}$ возросло в среднем до 1.75%. Поэтому содержание АУВ и ПАУ также увеличилось как в пересчете на сухой осадок (в среднем 195 мкг/г и 274 нг/г соответственно, рис. 1 а), так и в составе $С_{орг}$ (1.11 и 0.016%).

В этих осадках преобладали низкомолекулярные алканы, в которых доминировал гомолог $n-C_{17}$, характеризующий планктоногенное ОВ (рис. 2 а).

В Геленджикской бухте в сентябре 2021 г. в песчанистых отложениях с влажностью 15.5–36.4% максимальная концентрация АУВ (108 мкг/г) установлена, так же как в поверхностных водах, в восточной части. Состав алканов здесь отличался повышенным содержанием низкомолекулярных гомологов, так как отношение L/H колебалось от 0.99 до 5.86 (из-за гомолога $n-C_{17}$), где также максимально отношение пристан/фитан, что может указывать на влияние природных процессов. Более высокие, по сравнению с взвесью, величины $СРІ$ (1.20–2.37) могут свидетельствовать о трансформации АУВ в процессе седиментации из-за уменьшения концентраций менее устойчивых четных алканов [13].

Концентрации ПАУ (флуоресцентный метод) изменялись от <2 до 132 нг/г, с максимумом так же, как и АУВ на станции в восточной части бухты. В составе ПАУ в осадках наряду с фенантреном доминировали в низкомолекулярной области метилированные гомологи нафталина, имеющие нефтяное происхождение, а также 5–6 кольчатые полиарены (рис. 2 в, г), продукты пиролиза органического топлива [12, 14], на долю которых приходится 27.1%.

Повышенные концентрации УВ установлены в припортовом районе Туапсе: в среднем для АУВ 186 мкг/г, ПАУ 586 нг/г (рис. 1 а) с очень высокими концентрациями $С_{орг}$ — до 7.11%. Доля АУВ в составе $С_{орг}$ оказалась также повышенной — 4.73% (табл. 2). В этих пробах в низкомолекулярной области распределение алканов было плавным. Однако доминировали в основном высокомолекулярные гомологи, и отношение L/H в большинстве проб <1. Исключение наблюдалось в осадке на ст. Анапа 1, где при довольно высокой концентрации в песчанистом осадке (49 мкг/г) в составе алканов доминировали низкомолекулярные гомологи — $L/H = 2.07$, отношение пристан/фитан — 0.34, значение $СРІ \sim 1$. В акваториях, прилегающих к Новороссийску и Туапсе, в низкомолекулярной области распределение гомологов плавное (рис. 2 б), что может свидетельствовать о влиянии нефтяных АУВ.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно заключить, что, как и ранее [15], к наиболее загрязненным поверхностным водам можно отнести Керченский пролив несмотря на то, что в последние годы концентрации УВ здесь снижались (табл. 1). В составе ПАУ, согласно низким величинам маркеров (отношение флуорантен/пирен = 0.64–0.70, а $\Sigma(2-3 \text{ кол.})/\Sigma(5-6 \text{ кол.}) = 0.03-0.05$), установлено влияние пирогенных процессов [11, 12].

Таблица 2. Содержание органических соединений в поверхностном слое прибрежных донных осадков кавказского сектора РФ

Год/Месяц	n	АУВ, мкг/г	ПАУ, нг/г	С _{орг} , %	АУВ, % от С _{орг}
		<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее
Керченский пролив					
2019/04	17	<u>1–50</u> 21	не определяли	<u>0.02–1.34</u> 0.49	<u>0.35–4.25</u> 0.90
2019/09	11	<u>16–63</u> 38	не определяли	<u>0.12–1.43</u> 0.63	<u>0.33–2.44</u> 0.80
2020/07	20	<u>12–233</u> 47	<u><2–174</u> 26	<u>0.08–0.68</u> 0.34	<u>0.40–9.38</u> 1.93
2021/07	13	<u>42–126</u> 58	<u><2–369</u> 80	<u>0.10–1.60</u> 0.72	<u>0.39–3.93</u> 1.17
2022/09	2	<u>190–200</u> 195	<u>230–320</u> 274	<u>1.09–2.42</u> 1.75	<u>0.71–1.50</u> 1.11
Геленджикская бухта					
2021/09	8	<u>8–108</u> 27	<u><2–132</u> 49	<u>0.14–1.57</u> 0.72	<u>0.10–1.55</u> 0.41
2022/05	16	<u>28–462</u> 83	<u><2–502</u> 103	<u>0.17–3.00</u> 0.58	<u>0.56–5.52</u> 1.48
2022/09	2	<u>42–193</u> 117	<u>122–404</u> 263	<u>0.20–0.21</u> 0.20	<u>1.80–8.09</u> 4.94
Голубая бухта					
2021/09	2	<u>12–13</u> 12	<u><2–99</u> 50	<u>0.02–0.63</u> 0.32	<u>0.16–5.02</u> 2.59
2022/09	3	<u>26–42</u> 33	<u><2–80</u> 28	<u>0.16–0.29</u> 0.22	<u>1.25–1.37</u> 1.32
Туапсе					
2018/06	13	<u>5–316</u> 67	не определяли	<u>0.04–0.37</u> 0.17	<u>0.29–14.20</u> 2.88
2022/09	2	<u>176–195</u> 186	<u>226–945</u> 586	<u>0.32–7.11</u> 1.98	<u>4.73–0.80</u> 2.76
Архипо-Осиповка					
2022/05	2	<u>10–16</u> 13	<u><2–91</u> 46	<u>0.06–0.17</u> 0.11	<u>0.50–2.27</u> 1.39
2022/09	3	<u>15–41</u> 24	<u><2–40</u> 15	<u>0.07–0.15</u> 0.10	<u>1.75–2.31</u> 1.99
Новороссийск					
2022/09	2	<u>472–519</u> 495	<u>104–423</u> 263	<u>0.34–1.29</u> 0.81	<u>3.15–13.10</u> 8.13
Анапа					
2022/09	3	<u>49–622</u> 234	<u><2–103</u> 36	<u>0.14–1.53</u> 0.63	<u>1.78–3.49</u> 2.40

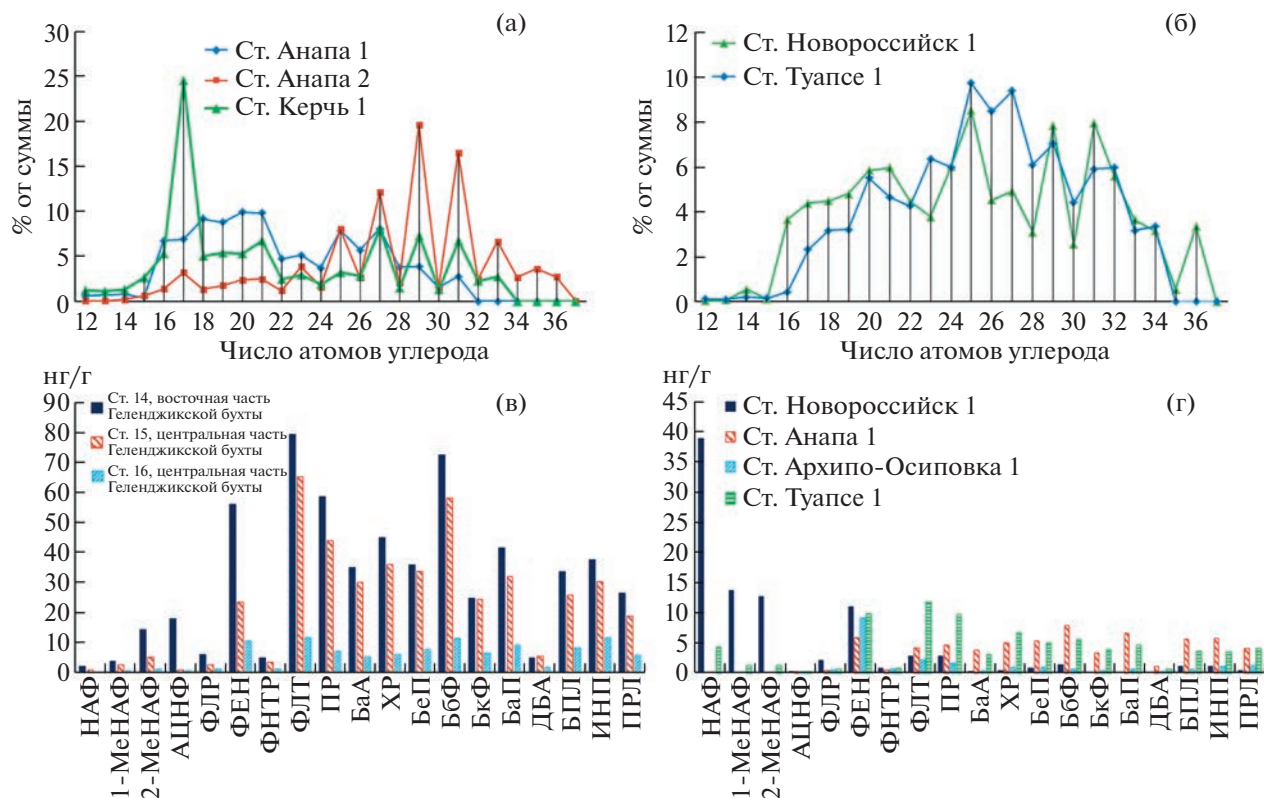


Рис. 2. Состав алканов (а, б) и ПАУ (в, г) в поверхностном слое донных осадков на отдельных станциях: нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-МеНАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(к)флуорантен (БкФ), бенз(б)флуорантен (БбФ), бенз(а)пирен (БаП), перилен (ПРЛ), дибенз(а, h)антрацен (ДБА), бенз(г, h, i)перилен (БПЛ), индено(1,2,3-с, d)пирен, (ИНП), бенз(а)пирен (БаП).

После окончания строительства Крымского моста количество взвеси резко уменьшилось, затем ее содержание практически не менялось (табл. 1). Следует отметить, что и в акватории г. Сочи после окончания строительства олимпийских объектов концентрация взвеси в мае 2014 г. по сравнению с маем 2013 г. также уменьшилась более, чем в 2.5 раза [8].

Ранее выделялась область высоких концентраций УВ на разрезе в западной части пролива из-за преимущественного направления ветра и орографии берега [16], где было установлено максимальное содержание АУВ (214 мкг/л), >4 ПДК (величина ПДК для нефтяных УВ — 50 мкг/л) и ПАУ (385 нг/л). Пятилетний (2017–2021 гг.) спутниковый мониторинг пленочных загрязнений этой акватории обнаружил 2597 нефтяных пятен общей площадью 1120 кв. км на 481 радиолокационных изображениях [17]. К основным источникам загрязнения (в порядке убывания) относятся: рейдовые перегрузочные районы в проливе, порт Тамань с его причальным комплексом, рейдовые/якорные стоянки в Азовском и Черном морях. Кроме того, нефтяные пленки концентриру-

ются при подходе к портовым акваториям Новороссийска и Туапсе [18].

Вместе с тем в Керченском предпроливье (особенно в районе Таманского п-ова), а также у побережья п-ова Крым (восточная часть Черного моря в 13 км от м. Карангат и в 16.5 км от м. Опук) на поверхности были обнаружены пятна-слики, проинтерпретированные как естественные нефтепроявления подводных грязевых вулканов [19]. Предполагается, что распределение таких пленок обусловлено природным высачиванием УВ из толщи осадков (грязевые и флюидные потоки) [17, 19, 20]. Возможно, поэтому распределение УВ в поверхностных водах носит пятнистый характер (рис. 1 б, в). Кроме того, необходимо учитывать, что как весной, так и осенью, в прибрежных водах формировались компенсационные течения, имеющие вектор, отличный от основного Черноморского течения. В поверхностном горизонте основной перенос водных масс компенсационными течениями в прибрежном районе кавказского сектора Черного моря был направлен на юго-восток акватории, что приводит к поступлению загрязняющих веществ в этом направлении [2].

В Геленджикской бухте в сентябре 2021 г. высокое содержание АУВ в восточной части возникло из-за концентрирования здесь взвеси, что обусловлено схемой течений в это время года [7]. Поэтому в составе взвеси содержание АУВ оказалось низким — всего 12 мкг/мг взвеси, так же, как их доля в составе липидов — всего 16%. При этом на соседних станциях эти величины были выше (17–26 мкг/мг взвеси), а доля в составе липидов — 53–62%. Все это может указывать на природное происхождение АУВ.

В районах Архипо-Осиповки и Туапсе концентрации АУВ в поверхностных водах в мае 2022 г. практически не отличались от их величин в Геленджикской бухте и соответствовали фоновому уровню АУВ в прибрежных морских водах — около 20 мкг/л [7]. В составе АУВ преобладали аллохтонные природные компоненты, которые обладают наибольшей устойчивостью. Тем не менее наличие трансформированных антропогенных нефтяных алканов, не обнаруженных ранее, может свидетельствовать о возрастающем загрязнении из-за интенсификации хозяйственной деятельности в этих акваториях.

Аккумуляция нефтяных загрязняющих веществ происходит в донных осадках, где концентрации УВ изменялись в большом диапазоне: для АУВ — 1–622 мкг/г, для ПАУ — <2–945 нг/г, и зависело от гранулометрического состава осадков. Тем не менее максимальное содержание как АУВ, так и ПАУ установлено в песчанистом осадке в районе Туапсе, при содержании $C_{орг}$ всего 0.32%, где в составе $C_{орг}$ концентрация АУВ была максимальной — 14.20%. Необходимо отметить, что в незагрязненных морских осадках доля АУВ в составе $C_{орг}$ обычно <1% [7]. В исследованных нами донных осадках Черного моря во многих пробах доля АУВ превышала 1% (табл. 2). Поэтому рост концентраций АУВ относительно фоновых (для АУВ 10 мкг/г в песчанистых и 50 мкг/г в илистых осадках [1, 11]) как в пересчете на сухой осадок, так и в составе $C_{орг}$, скорее всего, обусловлены нефтяным загрязнением. Однако наряду с загрязнением на распределение УВ большое влияние оказывают природные процессы (продуктивность района, флюидные потоки из осадочной толщи) [7, 11]. Поступающие нефтяные и природные УВ подвергаются в морской среде одним и тем же процессам. В результате их трансформация приводит к тому, что анализируется усредненный состав УВ, который не соответствует первоначальным источникам. Поэтому, несмотря на различную природу АУВ (фитопланктон и нефтяное загрязнение) и ПАУ (продукты сгорания топлива и в меньшей степени нефтяное загрязнение), для поверхностных вод Геленджикской бухты в мае 2022 г. содержание ПАУ коррелировало с концентрациями АУВ ($r = 0.72$, $n = 20$),

и их распределение в поверхностных водах в общих чертах совпадало. Корреляционные связи между этими углеводородными классами нарушаются в прибрежных, наиболее загрязненных акваториях (Туапсе, Новороссийск), особенно в донных осадках. В силу своих структурных особенностей ПАУ наиболее репрезентативно отражают кинетику процессов вертикальной и горизонтальной миграции естественных и антропогенных потоков УВ [10, 12]. Индикаторные соотношения состава ПАУ, применяемые для выявления их генезиса, указывали как на нефтяной источник, так и на высокотемпературные процессы сжигания топлива.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Экспедиции проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-17-00191), анализы — в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FMWE-2021-0016), обобщение материалов при финансовой поддержке Росгидромета (соглашение № 169-15-2023-002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020. под ред. Коршенко А.Н. Иваново: ПрессСто. 2022. 240 с.
2. Павленко Л.Ф., Барабашин Т.О., Жукова С.В. и др. Компоненты нефтяного загрязнения в воде и донных осадках северо-восточной части российского причерноморья // Океанология. 2022. Т. 62. № 1. С. 75–84.
3. Энергетический бюллетень. Развитие транспортировки нефти. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации. Выпуск — май 2016. 10 с.
4. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. Т. 1. М., 2017.
5. Коновалов Б.В., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Новигатский А.Н. Определение концентрации минеральной взвеси и взвешенного органического вещества по их спектральному поглощению // Океанология. 2014. Т. 54. № 5. С. 704–711.
6. ГОСТ 17.1.04.02-90. “Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*”, Госкомитет СССР по охране природы. М. 1990. 16 с.
7. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир. 2013. 432 с.
8. Nemirovskaya I.A., Zavalov P.O., Khramtsova A.V. Hydrocarbon pollution in the waters and sediments of the Kerch Strait // Mar. Pol. Bull. 2022. V. 180. 113760. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113760>
9. Intergovernmental Oceanographic Commission. Manual for Monitoring Oil and Dissolved // Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Paris, France, UNESCO. 1984. 35 p.
10. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonization with OSPAR's Coordinated

- Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva. 2011. 71 p.
11. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J., et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pol. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
 12. Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., et al. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.
 13. Zsolnay A. The weathering of tar on Bermuda // *Deep Sea Res.* 1978. V. 25. P. 1245–1252.
 14. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. (2016). Oslo: AMAP. 2017. P. 353.
 15. Немировская И.А., Завьялов П.О., Коновалов Б.В., Храмова А.В. Содержание и состав углеводородов в воде и осадках в районе Керченского пролива // *Доклады РАН. Науки о Земле.* 2020. Т. 492. № 1. С. 118–123.
 16. Завьялов И.Б., Осадчиев А.А., Завьялов П.О. и др. Исследование водообмена в Керченском проливе по историческим данным и данным контактных измерений 2019 г. // *Океанология.* 2021. Т. 61. № 3. С. 377–386.
 17. Клименко С.К., Иванов А.Ю., Терлеева Н.В. Пленочные загрязнения Керченского пролива по данным пятилетнего радиолокационного мониторинга: современное состояние и основные источники // *Исследование земли из космоса.* 2022. № 3. С. 37–54.
 18. Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Костяной А.Г. Спутниковые методы выявления и мониторинга зон экологического риска морских акваторий. М.: ИКИ РАН. 2016. 334 с.
 19. Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Любицкий А.А. и др. Грязевые вулканы на Прикерченском участке шельфа и материкового склона Черного моря // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* 2010. № 3. С. 28–36.
 20. Каевецер В.И., Римский-Корсаков Н.А., Смольяников И.В. и др. Возможные проявления подводных грязевых вулканов по результатам гидролокационных исследований в акватории Таманского полуострова // *Океанология.* 2016. Т. 56. № 5. С. 784–790.

CONTENT AND COMPOSITION OF HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS IN COASTAL REGIONS OF THE RUSSIAN SECTOR OF THE BLACK SEA

I. A. Nemirovskaya^{a, #}, A. V. Khramtsova^a,

Corresponding Member of the RAS P. O. Zavialov^a, and B. V. Kononov^a

^a*Shirshov Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: nemir44@mail.ru*

The current level and origin of hydrocarbons (HCs) was determined: aliphatic – AHCs and polycyclic aromatic – PAHs (September 2021, May and September 2022) in suspended particulate of surface waters (for AHCs – 20 µg/l; PAHs – 130 ng/l, fluorescent method) and in the bottom sediments of the coastal areas of the Caucasian sector of the Black Sea of the Russian Federation. Despite the decrease in HC concentrations in surface waters in recent years, the most polluted areas include, as before, the Kerch Strait. HC accumulate in bottom sediments, which leads to an increase in their content in the composition of C_{org} (up to 14.2% in the Tuapse region and 13.1% in the Novorossiysk region). It has been established that, along with pollution, HC levels are greatly influenced by natural processes (the productivity of the area, fluid flows from the sedimentary mass).

Keywords: aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, Black Sea, coastal areas, surface waters, suspension, bottom sediments

УДК 553.981; 551.35

ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ОСАДКАХ ТАТАРСКОГО ТРОГА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2023 г. Р. Б. Шакиров^{1,*}, А. В. Яцук¹, А. В. Сорочинская^{1,**}, К. И. Аксентов¹, Д. С. Максеев¹

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих

Поступило 07.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принято к публикации 15.08.2023 г.

Представлены результаты газогеохимических и литогеохимических исследований современных донных осадков трого Татарского пролива (Японское море) по данным рейсов на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” (LV-81 и LV-85). Выявлены аномалии углеводородных газов (УВГ) и химических элементов в поверхностных донных отложениях. Установлено, что осадки с аномальными содержаниями метана значительно обогащены Mn, Sc, V, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sb, Te, Tl, U, коэффициенты концентрирования (K_k) которых в 1.3–5.9 раза превышают аналогичные их значения на других донных станциях. Полученные данные позволяют предположить наличие новых источников миграции УВГ, а континентальный склон и глубоководная акватория Татарского трого перспективны для постановки детальных работ по оценке нефтегазоносности и газогидратоносности. Исследования соответствуют задачам рабочей группы “Газогидраты и потоки метана в Индо-Тихоокеанском регионе” подкомиссии ВЕСТПАК Межправительственной океанографической комиссии ЮНЕСКО.

Ключевые слова: метан, углеводородные газы, химические элементы, донные осадки, Татарский трог, Японское море

DOI: 10.31857/S2686739723601540, **EDN:** UOADEY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется широкомасштабным специализированным работам по оценке нефтегазоносности и газогидратоносности континентального склона и глубоководной акватории российского сектора Японского моря [1, 2]. Первые сведения о распространении УВГ в донных отложениях изучаемого района были получены в рамках российско-корейско-японского проекта САХАЛИН 2012–2015 (SSGH – Sakhalin Slope Gas Hydrate Project). Согласно проекту было проведено в Южно-Татарском осадочном бассейне четыре морских экспедиции на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” (LV-59, LV-62, LV-67, LV-70) [3–6]. Научно-исследовательские морские экспедиции LV-81 (май 2018 г.) и LV-85 (май–июнь 2019 г.) позволили дополнить предыдущие исследования и объединить их в единый полигон. Полученные данные указывают на

существование в пределах Татарского пролива активных флюидопроводящих зон, которые формируют локальные аномалии в верхнем слое осадков. Таким образом, существуют определенные газоматеринские источники этих аномалий, детализация и исследования которых являются важными для дальнейшего развития нефтегазового потенциала региона. В данной статье использовались материалы, полученные в морских экспедициях LV-81 и LV-85. Целью исследований являлось изучение особенностей распределения углеводородных газов и химических элементов в поверхностных донных осадках Татарского трого (рис. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При изучении распространения и генезиса природных газов отличается высокой эффективностью газогеохимический метод, позволяющий выявлять и прогнозировать скопления углеводородных газов (УВГ) в осадочном чехле [9, 10]. Отбор проб, их подготовка и аналитические исследования проводились согласно сертифицированной методике, принятой в лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН. Газохроматографический анализ осуществлялся на борту судна на

¹Федеральное государственное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: ren@poi.dvo.ru

**E-mail: sorochin2001@mail.ru

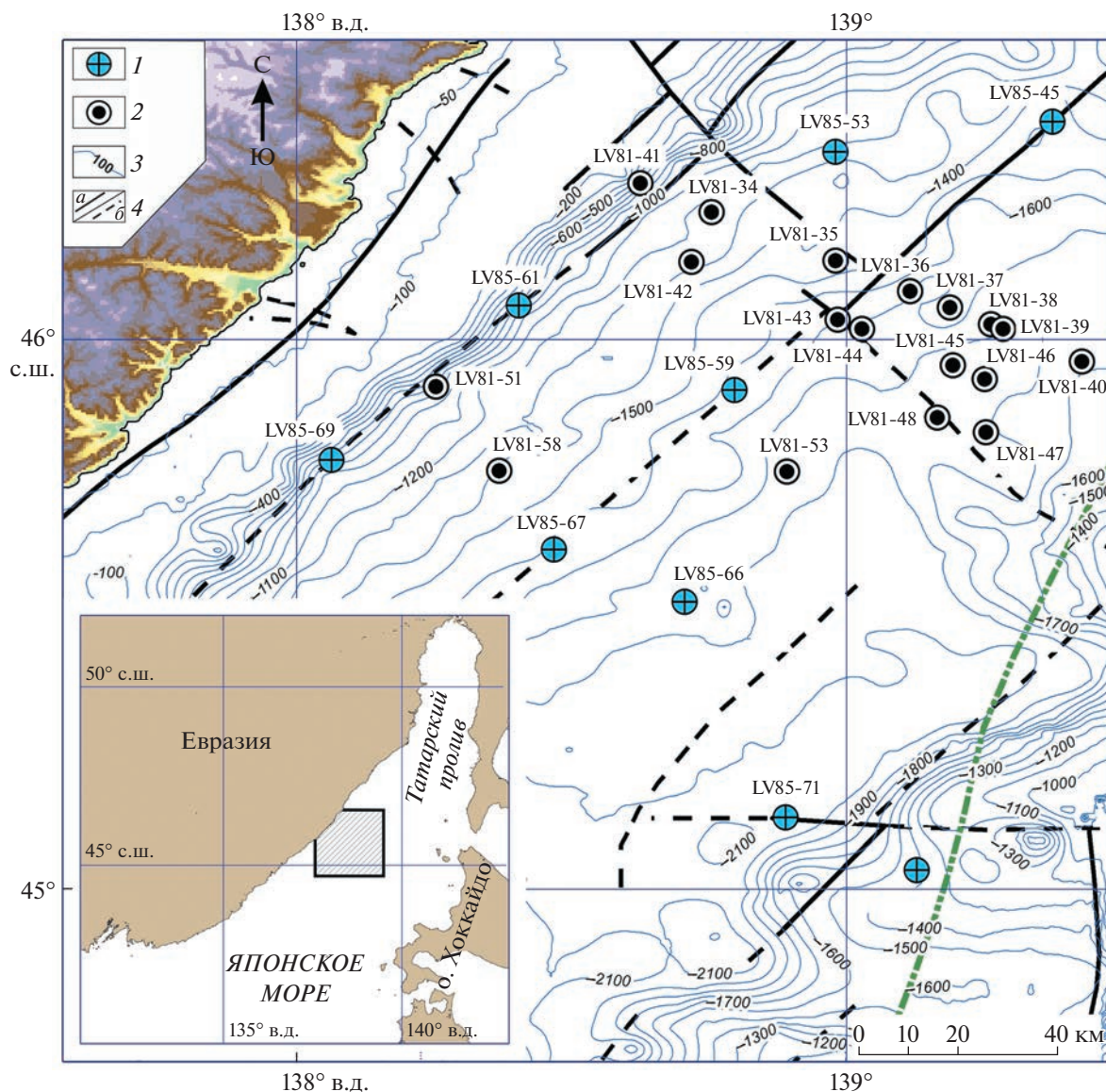


Рис. 1. Структурная карта района исследований Татарского трога (Японское море): 1 – станции рейса LV-85; 2 – станции рейса LV-81; 3 – изобаты, м [1]; 4 – тектонические нарушения: а – достоверные, б – предполагаемые [7, 8].

отечественном газовом хроматографе “КРИСТАЛЛЮКС-4000М” по методикам лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН (Паспорт Лаборатории 1.051–21, Заключение Росстандарта № 58). Было определено содержание углеводородных газов: метана, этана, этилена, пропилена, пропана, бутана, а также углекислого газа, водорода и гелия. Для получения дополнительной информации о современных геологических процессах изучался валовый элементный состав донных осадков: макрокомпонентный состав определялся на рентгенофлуоресцентном анализаторе DELTA “Olimpus” (США), микрокомпонентный состав – на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (“Agilent Technologies”, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении газогеохимических особенностей Татарского трога детально были рассмотрены 27 станций геологического опробования. В компонентном газовом составе донных отложений определены метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутан, углекислый газ, водород и гелий. Содержание метана (CH_4) в пробах составляло от 1.19 ppm (10^{-4} об. %) до 196295 ppm (19.62 об. %). Максимальные концентрации метана, до 95032–196295 ppm (9.50–19.62%), зафиксированы в осадках континентального склона на западном фланге Татарского трога на станциях LV81-51 и LV81-42 и более глубоководной LV85-67, глубины

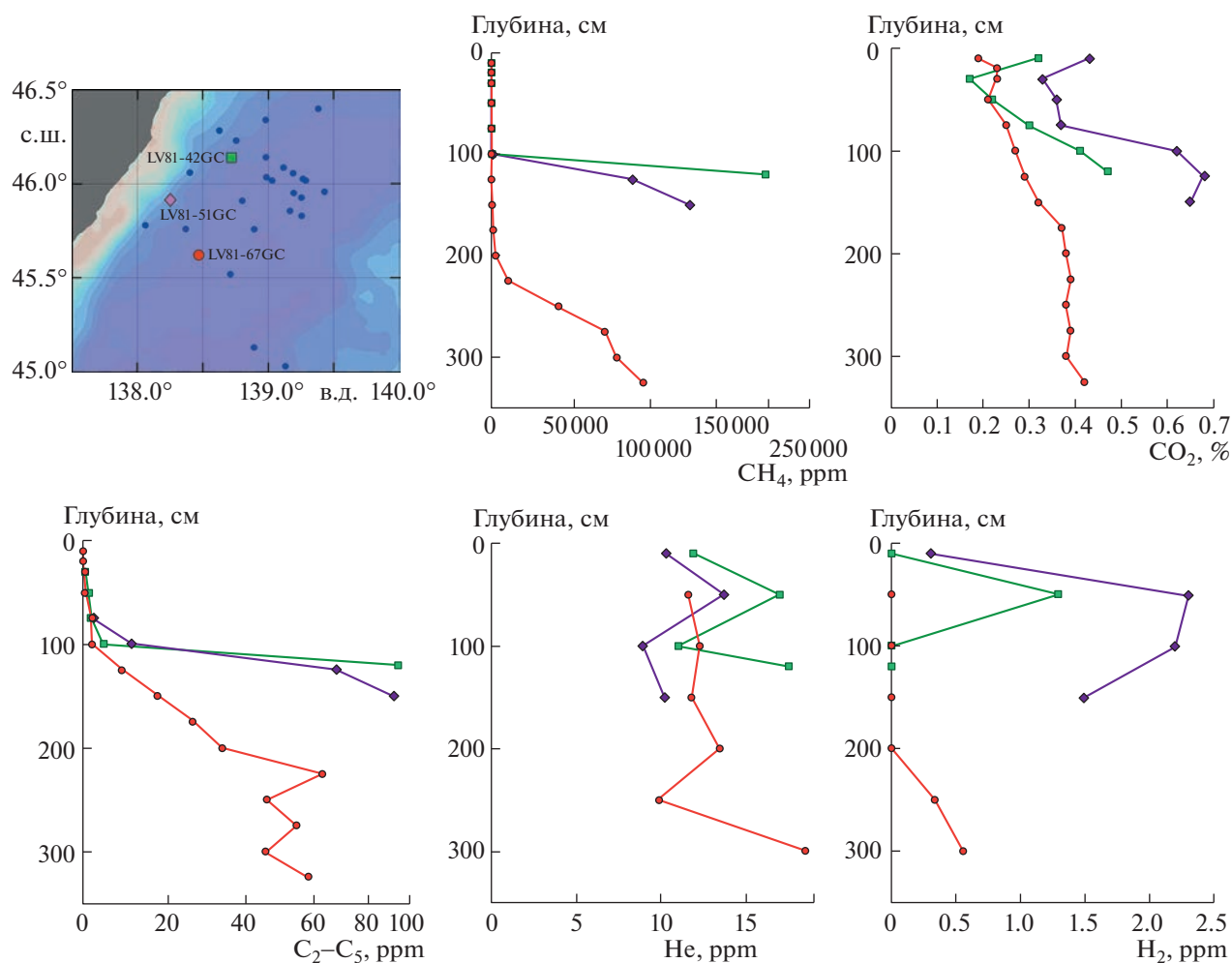


Рис. 2. Графики распределения основных газовых компонентов по колонкам с аномальным содержанием метана и его гомологов.

отбора осадка соответственно 851, 1381, 1987 м (рис. 2). Температуры осадка в забое этих станций от +1.2 до +2.3°C. Донные отложения с подобным уровнем газонасыщенности являются потенциально газогидратоносными с учетом термобарических условий, благоприятных для образования и накопления газогидратов.

Предыдущими исследованиями установлено, что для поверхностного слоя (0–15 см) донных осадков северной части Татарского трога (Южно-Татарский осадочный бассейн, Японское море) значения регионального фонового показателя концентраций метана не превышают 5.2 ppm, а в пределах распространения гидратоносных отложений концентрации метана достигают 149000 ppm (14.9%) [11].

Углеводородные газы C_2-C_5 в сумме определены в концентрациях от 0.01 до 94.40 ppm. Максимальные концентрации этана и пропана обнаружены в колонках с аномальным содержанием ме-

тана (рис. 2). Вниз по разрезу колонок наблюдается тенденция к увеличению концентраций УВГ. Содержание углекислого газа варьирует от 0.02 до 0.68%. Водород определен в концентрациях 0.1–41.25 ppm, гелий – 5.87–18.52 ppm при фоновых концентрациях водорода 5.4 ppm и гелия – 5.6 ppm [12].

По гранулометрическим показателям основная часть поверхностных донных отложений Татарского трога представлена алевритами, отдельные пробы – алевритами пелитовыми. На станциях, расположенных ближе к берегу, отмечается наличие песчанистой фракции (до 10%). Средние содержания химических элементов, статистические параметры их распределения в донных осадках Татарского трога приведены в табл. 1. По химическому составу исследуемые осадки близки к обычным терригенным обломочно-глинистым отложениям, но отличаются вариациями в содержании основных оксидов (%): SiO_2 57.8–64.1;

Таблица 1. Содержания химических элементов в поверхностном слое донных осадков Татарского трога, значения литохимических модулей, статистические параметры, коэффициенты концентрирования (K_k)

Элементы и литологические модули	Содержание				Среднее содержание для осадочных пород	
	$x_{\max}$	$x_{\min}$	$x_{\text{ср}}$	δ	Содержание	K_k
Si, %	29.97	27.02	28.52	0.82	23.8*	1.20
Al	7.77	6.23	6.67	0.33	10.45*	0.64
Ti	0.40	0.25	0.29	0.03	0.45*	0.64
Fe	3.93	3.03	3.42	0.22	3.33*	1.03
Mn	1.73	0.02	0.48	0.44	0.097**	4.95
V, г/т	138.0	85.13	101.14	9.89	120**	0.85
Cr	53.18	38.41	48.43	2.90	76**	0.64
Co	31.39	6.78	14.69	6.24	19**	0.75
Ni	90.00	22.08	49.71	18.54	47**	1.07
Cu	49.00	21.42	35.21	7.23	36**	0.98
Zn	124.0	82.79	97.52	10.97	52**	1.88
As	13.00	5.25	8.57	1.90	9.3**	0.92
Se	2.35	0.51	0.85	0.36	0.36**	2.40
Zr	83.60	48.61	65.64	10.66	190**	0.34
Mo	27.00	0.82	7.70	7.97	1.6**	4.90
Sb	2.50	1.00	1.60	0.38	1.0**	1.60
Cd	1.41	0.11	0.23	0.25	1.0**	0.24
Ba	650.4	360.6	537.89	82.32	4.60**	1.17
Hf	2.11	1.60	1.87	0.14	5.0**	0.37
W	2.90	1.01	1.66	0.48	2.6**	0.41
Te	0.18	0.057	0.13	0.03	10**	0.13
Tl	0.80	0.33	0.46	0.11	1.3**	0.58
Bi	0.69	0.34	0.53	0.10	0.38**	1.38
Pb	41.00	24.34	32.83	4.53	14**	2.34
U	7.15	1.35	1.99	1.13	4.5**	0.45
(Mn + Fe)/Ti	23.54	7.50	13.01	3.55	—	—
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.24	0.19	0.21	0.01	—	—
Mn/Fe	0.49	0.01	0.14	0.12	—	—
Zr/Hf	46.44	24.99	35.30	6.20	—	—

* — среднее содержание для осадочных пород [13], ** — среднее содержание для осадочных пород [14], прочерк — значения не рассчитывались.

Al₂O₃ 11.8–14.7; K₂O 3.3–4.3; CaO 0.76–4.4; TiO₂ 0.42–0.67; MnO₂ 0.03–2.22; Fe₂O₃ 4.3–5.6.

Приведенные в табл. 1 литохимические модули [15] характеризуют поверхностные осадки Татарского трога как терригенные отложения без существенного гидротермального влияния: величины модулей Страхова (Mn + Fe)/Ti [16] варьируют от 7.9 до 20.9, отношение Zr/Hf — в пределах

25.0–46.4 [17]. Алюмокремниевый модуль Al₂O₃/SiO₂, характеризующий степень химической дифференциации силикатов и алюмосиликатов в процессе постседиментационного преобразования осадков, меняется от 0.19 до 0.24, что типично для терригенных осадков. Более значителен разброс величин железомарганцевого модуля Mn/Fe (0.008–0.490), который отражает сте-

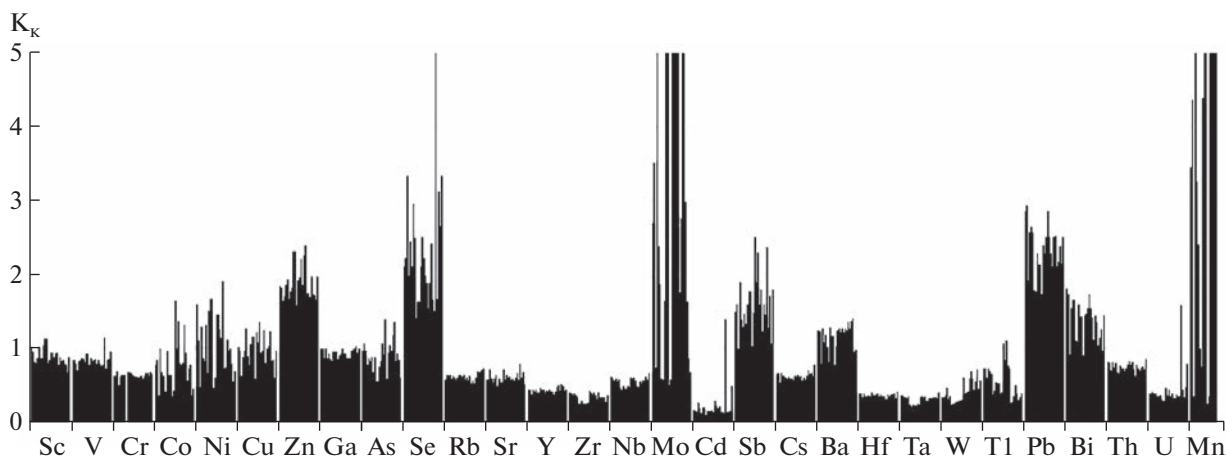


Рис. 3. Коэффициенты концентрирования элементов-примесей в поверхностном слое осадков Татарского трога.

пень дифференциации этих элементов в морской среде. Для осадков западной части Татарского трога (LV81-33, LV81-41, LV81-42, LV81-51) отношение Mn/Fe не превышает 0.03 и определяет эти отложения как типично терригенные. В осадках глубоководных станций в центре Татарского трога (станции LV81-43, LV81-44) отмечаются максимальные величины Mn/Fe (0.490) и максимальные значения модуля Страхова, что может указывать на существенную роль аутигенных минералов в осадке [15].

Для изучения особенностей распределения химических элементов в осадках использовались коэффициенты концентрирования (K_k), величины которых определяются как отношение содержания химического элемента в пробе к среднему содержанию в осадочных породах [13, 14]. Приведенные в табл. 1 данные показали, что осадки обеднены большинством элементов (Al, Ti, Ca, Co, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Cs, Hf, W, Th, U), их коэффициенты концентрирования (K_k) не превышают 0.7. Средние значения концентраций в осадках для Fe, K, Li, Be, Sc, V, Cr, Ni, Cu, Ga, As, Ba близки к кларковым величинам в осадочных породах ($K_k = 0.8–1.2$). Максимальные значения K_k (1.3–16.9) характерны для Mn, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi.

Установлено, что поверхностные донные отложения станций, где зафиксированы аномальные и повышенные значения УВГ, значительно обогащены рядом химических элементов по сравнению с другими донными станциями.

Колонка LV81-51, глубина пробоотбора 851 м (рис. 1, 2). Содержания метана увеличиваются вниз по разрезу колонки от 3.85 до 12 8861 ppm (12.86%), этана — от 0.02 до 91.49 ppm, пропана — от 0.01 до 0.39 ppm. Отсутствие непредельных гомологов и повышенный уровень содержания этана и пропана являются прямым признаком нали-

чия глубинного миграционного газового потока. Поверхностные донные осадки данной станции характеризуются повышенными по отношению к кларку содержаниями Zn ($K_k = 1.6$), Se ($K_k = 3.3$), Pb ($K_k = 1.9$).

Колонка LV81-42 отобрана с глубины 1381 м (рис. 1, 2). Концентрация метана в поверхностном слое 10.73 ppm, на нижнем горизонте — 196295 ppm (19.6 об. %). В составе УВГ также присутствуют этан (до 92.4 ppm), пропан (до 0.93 ppm). Содержания Cu, Zn, Se, Sb, Pb, Bi в поверхностном слое осадка выше средних содержаний в осадочных породах (K_k от 1.2 до 2.5).

Колонка LV85-67 (1687 м), расположенная в зоне предполагаемого разлома северо-восточного простирания, содержит метан в концентрациях до 95032 ppm (9.5 об. %), этан — до 57.6 ppm, пропан — до 0.4 ppm. В поверхностных донных осадках присутствуют в повышенных концентрациях Cu, As, Mo, Sb, Ba, Pb и в аномальных концентрациях V, Se, Cd, U [18]. Средние величины коэффициентов концентрирования этих элементов в 1.3–6 раза превышают аналогичные их значения в осадках других донных станций.

Аномальные содержания УВГ в изученных колонках характерны для донных отложений, содержащих газогидраты, и могут быть индикаторами их наличия в более глубоких горизонтах [11, 12, 19].

Следует отметить, что в поверхностном слое осадков глубоководных колонок из центральной части Татарского трога (LV81-44, LV81-43, LV81-46, LV81-45, LV81-36; глубины 1687–1853 м) были также зафиксированы повышенные содержания метана (до 413.78 ppm) и содержания Co, As, Mo, Sb, Te, Pb, Bi, Mn в 1.2–3.5 раза выше по сравнению с другими станциями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования осадков в пределах Татарского трога с помощью газогеохимического метода позволили выявить участки с аномальными и повышенными содержаниями УВГ по краям глубоководной впадины и в ее центральной части. Уровень концентраций УВГ, характер их распределения и термобарический фактор позволяют предположить наличие газогидратов в данном районе.

Литогеохимическое изучение поверхностных донных осадков, вмещающих УВГ, показало, что они представлены, в основном, алевритовыми разностями, и по величинам модулей Страхова, алюмокремниевое модуля и отношения Zr/Hf характеризуются как типично терригенные без существенного гидротермального влияния. Установлено, что в зонах газовых аномалий наблюдаются повышенные концентрации Mn, Sc, V, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sb, Te, Tl, U, коэффициенты концентрирования которых в 1.3–5.9 раза превышают аналогичные их значения на других донных станциях. Причиной этому являются, очевидно, постседиментационные изменения в осадках, связанные с поступлением в осадки флюидов, формирование специфических гидрогазогеохимических условий, что способствует накоплению ряда элементов.

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности проведения детализационных комплексных литолого-газогеохимических и нефтегазописковых исследований в пределах Татарского трога Японского моря в целях развития минерально-сырьевой базы России.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.Г. Валитову (ТОИ ДВО РАН) за организацию экспедиций и поддержку в проведении морских газогеохимических исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Газогеохимические и аналитические исследования выполнены в рамках Гостемы ТОИ ДВО РАН № 0211-2021-0006 “Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации” (121021500055-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров А.Э., Кириллова Г.Л., Маргулис Л.С. и др. Геология, геодинамика и перспективы нефтегазоносности осадочных бассейнов Татарского пролива. Владивосток: Дальнаука, 2004. 220 с.
2. Харахинов В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона. М.: Научный мир, 2010. 276 с.

3. Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project 2012, RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 59 / Y.K. Jin, et al. (Eds). Korea Polar Res. Inst., Incheon. 2013. 163 p.
4. Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project II, 2013, RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 62 / H. Shoji, et al. (Eds). New Energy Resources Res. Center, Kitami Inst. of Technology. 2014. 111 p.
5. Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project II, 2014, RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 67 / Y.K. Jin, et al. (Eds). Korea Polar Res. Inst., Incheon. 2015. 121 p.
6. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2015, R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 70 / H. Minami, et al. (Eds). Kitami Institute of Technology, Kitami. 2016. 119 p.
7. GEBCO Bathymetric Compilation Group 2019. The GEBCO_2019 Grid – a continuous terrain model of the global oceans and land. British Oceanographic Data Centre, National Oceanography Centre, NERC, UK. 2019.
8. Государственная геологическая карта масштаба 1 : 1000000 (новая серия). Лист L-53–54 – Кавалерово. Объяснительная записка. СПб: ВСЕГЕИ, 1994, 176 с.
9. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
10. Илатовская П.В., Семенов П.Б., Рыськова Е.О. и др. Распределение газообразных углеводородов в донных отложениях и придонно-пограничном слое водной толщи континентального шельфа южного Вьетнама // Нефтегазовая геология: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 1–13.
11. Yatsuk A., Shakirov R., Gresov A., Obzhirrov A. // Geo-Mar. Lett. 2019. <https://doi.org/10.1007/s00367-019-00628-5>
12. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 1. С. 68–81.
13. Виноградов А.П. // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
14. Григорьев Н.А. // Геохимия. 2004. № 7. С. 785–792.
15. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 478 с.
16. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
17. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. // Геохимия. 1995. № 7. С. 985–997.
18. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 210 с.
19. Shakirov R.B., Valitov M.G., Obzhirrov A.I., Mishukov V.F., Yatsuk A.V., Syrbu N.S., Mishukova O.V. // Mar. Geophys. Res. 2019. V. 40. P. 581–600. <https://doi.org/10.1007/s11001-019-09389-3>

GAS GEOCHEMICAL ANOMALIES IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE TATAR TROUGH (SEA OF JAPAN)

R. B. Shakirov^{a,#}, A. V. Yatsuk^a, A. V. Sorochinskaya^{a,##}, K. I. Aksentov^a, and D. S. Makseev^a

^aIl'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

[#]E-mail: ren@poi.dvo.ru

^{##}E-mail: sorochin2001@mail.ru

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh July 7, 2023

The paper presents the results of gas geochemical and lithogeochemical studies of bottom sediments in the Tatar Strait trough (Sea of Japan) based on cruise data from the R/V "Akademik M.A. Lavrentyev" (LV-81 and LV-85). Anomalies of hydrocarbon gases (HCG) and chemical elements in surface bottom sediments were determined. It has been established that sediments with anomalous methane contents are significantly enriched in Mn, Sc, V, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sb, Te, Tl, U, the concentration coefficients (K_k) of which are 1.3–5.9 times higher than their similar values at other stations. The data obtained allow us to assume the presence of gas sources of hydrocarbon migration, the continental slope and deep water area of the Tatar trough is promising for setting up detailed work on the assessment of oil and gas potential and gas hydrate content.

Keywords: methane, hydrocarbon gases, chemical elements, bottom sediments, Tatar trough, Sea of Japan

УДК 551.435.536

РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ ВОЗРАСТ И СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА В ГОЛОЦЕНОВЫХ ПОВТОРНО-ЖИЛЬНЫХ ЛЬДАХ НА ПОБЕРЕЖЬЕ БАЙДАРАЦКОЙ ГУБЫ: РЕКОНСТРУКЦИЯ ЯНВАРСКОЙ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

© 2023 г. Ю. К. Васильчук^{1,*}, Н. А. Буданцева¹, И. В. Токарев², А. П. Гинзбург¹,
А. К. Васильчук¹, Дж. Ю. Васильчук¹

Представлено академиком Н.С. Касимовым 15.07.2023 г.

Поступило 10.07.2023 г.

После доработки 17.08.2023 г.

Принято к публикации 30.08.2023 г.

С помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) впервые для Европейского севера России выполнено датирование микровключений органического материала, экстрагированного непосредственно из голоценовых сингенетических повторно-жильных льдов, вскрытых в обнажении на побережье Байдарацкой губы близ пос. Яринская, в 500 м к ЮВ от устья реки Нгарки-Тамбяхи (68°51'20.27" с.ш., 66°52'6.51" в.д.). Датированные жилы формировались около 6.4, 5.0 и 1.9 тыс. калибр. лет назад. По изотопно-кислородным данным рассчитана среднеянварская палеотемпература воздуха среднего и позднего голоцена на побережье Байдарацкой губы. Показано, что среднеянварская температура воздуха в этот период здесь варьировала приблизительно от –20 до –25°C, однако во время более мягких зим она могла быть и около –18°C.

Ключевые слова: повторно-жильные льды, голоцен, AMS-радиоуглеродное датирование, стабильные изотопы кислорода, январская палеотемпература, побережье Байдарацкой губы

DOI: 10.31857/S2686739723601564, **EDN:** XIBMEQ

В западном секторе Российской криолитозоны детально изучено очень немного ледяных жил, которые могли бы служить источником достоверной палеогеографической и изотопно-палеотемпературной информации [1–5]. В связи с этим полученные с помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) впервые для Европейского севера России новые радиоуглеродные датировки и изотопные данные по голоценовым повторно-жильным льдам на побережье Байдарацкой губы весьма актуальны.

Основная цель данной работы — установить время формирования голоценового сингенетического повторно-жильного льда, вскрывшегося на побережье Байдарацкой губы близ пос. Яринская, в 500 м к ЮВ от устья реки Нгарки-Тамбяхи (68°51'20.27" с.ш., 66°52'6.51" в.д.) и с использованием изотопно-кислородных данных установить

приблизительную среднеянварскую (среднефевральскую) палеотемпературу в этот период. Для решения поставленной задачи впервые для Европейского Севера выполнено определение возраста голоценового повторно-жильного льда, по микровключениям органического материала, представленного органической пылью — осевшими почвенными и биогенными аэрозолями, органическими пылевидными частицами из микровключений органики, экстрагированных из повторно-жильных льдов, датированного с помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) и подробно изучены изотопно-кислородный состав 6 ледяных жил.

Изученный разрез в обнажении первой морской террасы (абс. высота 4–9 м) располагается вдоль узкого участка Уральского берега Байдарацкой губы в 500 м к ЮВ от устья реки Нгарки-Тамбяхи (68°51'20.27" с.ш., 66°52'6.51" в.д.).

Для западного побережья Байдарацкой губы характерен субарктический тип климата. Наиболее теплым месяцем здесь является июль (среднемесячная температура воздуха +8.3°C), самым холодным — февраль (–20.6°C). [6]. Мощность мерзлых пород колеблется от 8 до 25 м и более [7]. Геокриологический разрез представляет собой

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва, Россия

²Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vasilch_geo@mail.ru



Рис. 1. Голоценовые повторно-жильные льды в отложениях лайды на западном побережье Байдарацкой губы, в устье реки Нгарка-Тамбяха.

чередование мерзлых пород с охлажденными [8]. По информации из базы данных GTNP [9], в районе исследований среднегодовая температура пород на глубине нулевых колебаний составляет от -4.8°C до -3.7°C . На юго-западном побережье Байдарацкой губы широко развиты морозобойное растрескивание и образование повторно-жильных льдов.

Образцы льда отбирались из ледяных жил по вертикали через каждые 10 см с помощью дрелей Makita DDF481rte 18B и Bosch GSR 36 VE-2-LI со стальными коронками для льда диаметром 51 мм. Радиоуглеродное датирование образцов, микровключений органического материала, экстрагированного непосредственно из ледяных жил проведено в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН и Центре прикладных изотопных исследований Университета Джорджии (США). Измерения изотопного состава кислорода и водорода льда выполнены на лазерном инфракрасном спектрометре Picarro L 2130-i в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Использованы следующие международные стандарты: V-SMOW-2, GISP, SLAP, USGS-45 и USGS-46. Погрешность определений составила: для $\delta^{18}\text{O}$ — $\pm 0.02\text{‰}$, для $\delta^2\text{H}$ — $\pm 0.3\text{‰}$. Всего проанализировано 63 пробы повторно-жильных льдов.

Голоценовые повторно-жильные льды (ПЖЛ) вскрыты на лайде побережья Байдарацкой губы невысоким обнажением высотой до 1–1.5 м. На исследованном участке лайды развита поли-

гонально-валиковая и выпукло-полигональная сеть, форма полигонов изометричная, их размеры варьируют от 40×25 м до 7×10 м, а в поперечнике достигают 30 м. Опробование голоценовых ледяных жил выполнено из толщи озерных суглинков, перекрытых торфом мощностью 0.3–0.6 м. Торф горизонтально-слоистый с прослоями тонкого песка с массивной, реже базальной криотекстурой. Торф подстилается суглинками серыми сильнольдистыми со слоисто-линзовидной криогенной текстурой. Повторно-жильные льды шириной 1.2–1.5 м залегают на глубине 0.5–0.6 м (рис. 1), вскрыто 6 ледяных жил высотой 0.5–1 м. Состав грунтовых включений во льду варьирует от тяжелого суглинка к глине, с микровключениями органического материала. Отбор образцов выполнен по сетке по всей вскрытой части жил.

Повторно-жильные льды ультрапресные, общая минерализация жил, измеренная в поле с помощью TDS-метра, находится в пределах от 16.5 до 36.9 мг/л.

Изотопный состав кислорода в изученных повторно-жильных льдах заметно различается (рис. 2, табл. 1). Наиболее высокие средние значения $\delta^{18}\text{O}$ получены в ПЖЛ-5 — -12.51‰ , наиболее низкие в ПЖЛ-8 — -18.40‰ , разница составила 5.89‰ . Значения $\delta^{18}\text{O}$ в повторно-жильных льдах с визуально выраженными включениями серого глинистого грунта несколько тяжелее — от -11.30‰ в ПЖЛ-1 до -13.73‰ в ПЖЛ-6 и до -12.17‰ в ПЖЛ-5. Наиболее минерализованные ледяные жилы, в которых общее количество растворенных в воде частиц составляет 29.4 и 36.9 мг/л, являются и наиболее изотопно-тяжелыми — в них значения $\delta^{18}\text{O}$ составляют -11.30 и -12.49‰ , что ука-

Таблица 1. Результаты измерений значений $\delta^{18}\text{O}$ в образцах повторно-жильных льдов близ п. Яры в устье реки Игарка-Тамбяха

Число образцов	$\delta^{18}\text{O}$, ‰			Число образцов	$\delta^{18}\text{O}$, ‰		
	Мин.	Сред.	Макс.		Мин.	Сред.	Макс.
11	–18.30	–16.10	–11.30	6	–16.01	–12.51	–11.07
11	–19.43	–15.72	–13.39	7	–18.37	–15.95	–13.73
16	–21.82	–18.40	–13.73	5	–17.83	–17.44	–16.99
12	–19.87	–17.96	–16.97				

Таблица 2. Результаты радиоуглеродного датирования образцов повторно-жильных льдов близ п. Яры в устье реки Нгарка-Тамбяха*

Полевой номер образца	Глубина, м	IGAN _{AMS}	AMS ^{14}C даты, лет назад (1σ)	Калиброванный возраст, лет, вероятность 95.4%	
				В интервале	Медианный
Яры-29 (ПЖЛ-3)	1.04	10443	5640 ± 20	6489–6320	6422
Яры-45 (ПЖЛ-4)	0.94	10444	4400 ± 20	5042–4873	4958
Яры- 69 (ПЖЛ-7)	0.73	10445	1945 ± 20	1939–1821	1869

* Калиброванный возраст получен с использованием калибровочной кривой IntCal20 [14] и программы Oxcal version 4.4.4 [15]. Возраст органики из повторно-жильного льда калиброван в календарных годах до настоящего времени (до 1950 г.)

зывает или на примесь вод сезонно-талого слоя в жилах, или на микропримеси морских аэрозолей в повторно-жильных льдах. Отметим, что по ранее исследованным голоценовым повторно-жильным льдам в близлежащих районах такие высокие значения не были зафиксированы ни разу, и вновь полученные экстремально высокие изотопные данные требуют дальнейшего изучения.

Соотношение значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в голоценовых повторно-жильных льдах на побережье Бай-дарацкой губы (рис. 3) близко к глобальной линии атмосферных (метеорных) вод (ГЛМВ) и описывается уравнением $\delta^2\text{H} = 7.5\delta^{18}\text{O} + 2.1$. Соотношения значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в ранее исследованных голоценовых повторно-жильных льдах в районе г. Воркуты $\delta^2\text{H} = 7.68\delta^{18}\text{O} + 6.55$ [3], на п-овах Ямал и Гыданский $\delta^2\text{H} = 7.4\delta^{18}\text{O} - 0.3$ [4], в современных осадках в Амдерме $\delta^2\text{H} = 7.62\delta^{18}\text{O} + 6.86$ и Салехарде $\delta^2\text{H} = 7.66\delta^{18}\text{O} + 1.21$ [3] также близки к ГЛМВ.

Радиоуглеродное датирование микровключений органического материала, экстрагированного непосредственно из 3 голоценовых сингенетических повторно-жильных льдов, выполнено с помощью ускорительной масс-спектрометрии

(AMS). Датированные жилы формировались около 6.4, 5.0 и 1.9 тыс. калибр. лет назад (табл. 2).

Реконструкция приблизительной среднеянварской (среднефевральской) температуры воздуха в разные периоды голоцена выполнена на основе изотопных данных. Сопоставление изотопно-кислородного состава льда голоценовых жил (в которых значения $\delta^{18}\text{O}$ варьируют в основном от –21.8 до –13.73‰) и современных жилок (возраст которых, как правило, не более 100 лет) показывает близкий диапазон вариаций значений: во льду ростков ПЖЛ устье р. Нгарка-Тамбяха значение $\delta^{18}\text{O}$ составило от –21.82 до –14.11‰ [1], по ростку в районе пос. Амдерма ранее получено значение $\delta^{18}\text{O} = -15.2‰$ [10], два значения $\delta^{18}\text{O}$ в жильных ростках из торфа на мысе Шпиндлера оказались равны –13.1‰ и –16.9‰ [11], по жильному ростку в районе Воркуты получено значение $\delta^{18}\text{O} = -16.0‰$ [3]. По данным метеостанций Воркута, Амдерма и Усть-Кара современная среднезимняя температура воздуха (средняя за период с ноября по март) в районе исследований по данным на 1965 г. составляет от –14 до –18°C [12]. Для изученного района отмечена прямая корреляция среднезимней (от –14 до –18°C) и среднеянварской (от –20 до –25°C) температуры

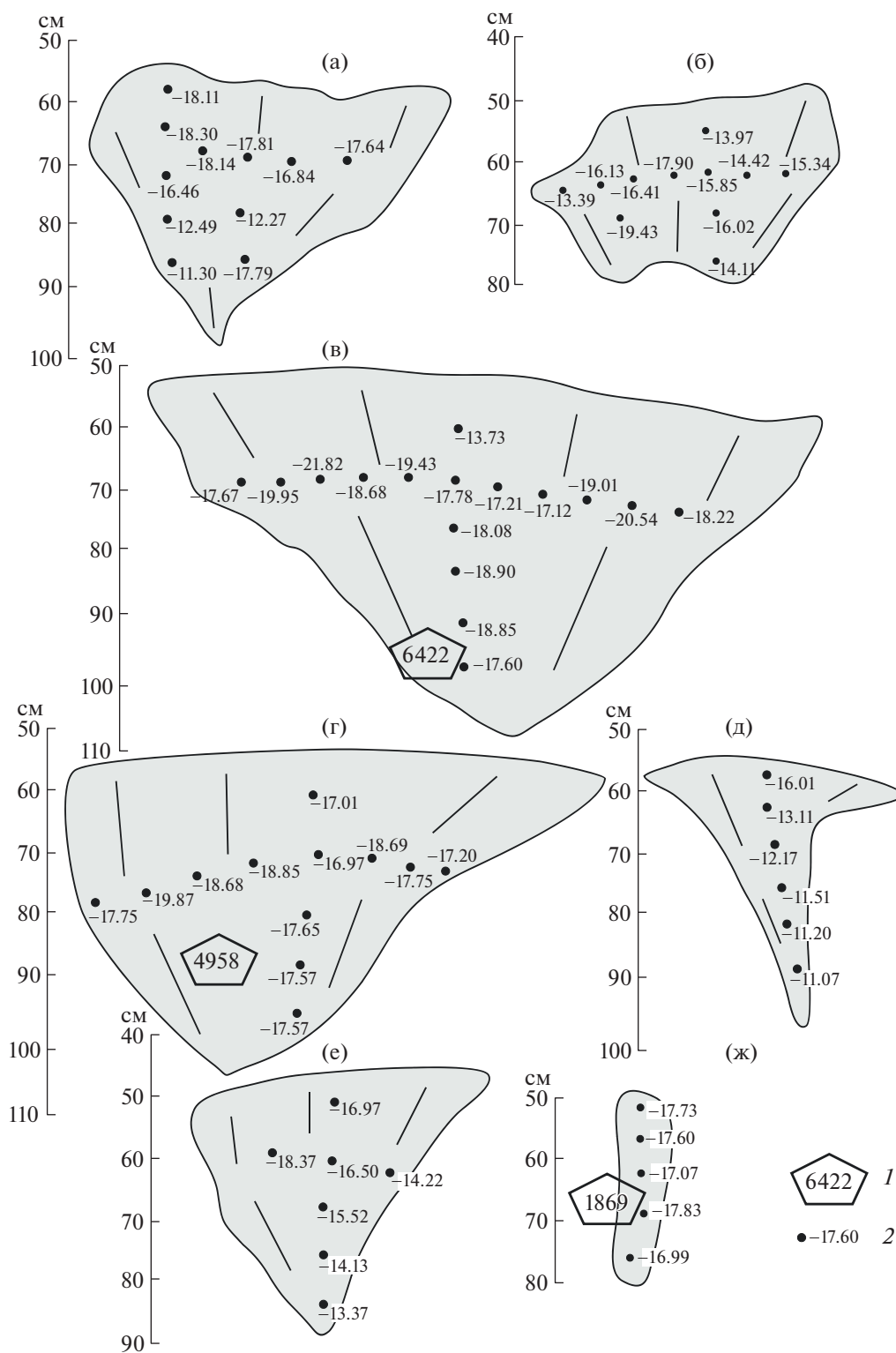


Рис. 2. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в голоценовых повторно-жильных льдах и в смешанных сегрегационных и повторно-жильных льдах с включениями серого глинистого грунта на западном побережье Байдарацкой губы, в устье реки Нгарка-Тамбьяха: а – ПЖЛ-1; б – ПЖЛ-2; в – ПЖЛ-3; г – ПЖЛ-4; д – ПЖЛ-6; ж – ПЖЛ-7. 1 – AMS радиоуглеродный возраст; 2 – значение $\delta^{18}\text{O}$.

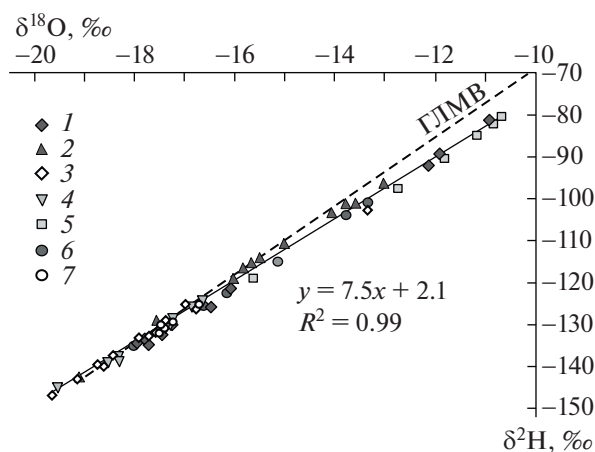


Рис. 3. Соотношение значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в голоценовых повторно-жильных льдах на побережье Байдарцкой губы. 1 – ПЖЛ-1; 2 – ПЖЛ-2; 3 – ПЖЛ-3; 4 – ПЖЛ-4; 5 – ПЖЛ-6; 6 – ПЖЛ-6; 7 – ПЖЛ-7.

воздуха и параметра $\delta^{18}\text{O}$ современных жильных ростков (от -13 до -19‰) с отклонением $\pm 2-3^\circ\text{C}$.

Применяя приближенную зависимость изотопно-кислородного состава повторно-жильного льда жил от среднеянварских температур воздуха, предложенную Ю.К. Васильчуком [13], можно сделать вывод, что вариации среднеянварской температуры воздуха в период формирования повторно-жильных льдов в исследуемом районе составляли приблизительно от -20 до -25°C , однако во время более мягких зим среднеянварская температура воздуха могла быть и около -18°C .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за помощь в проведении полевых работ В.С. Исаева, И.А. Агапкина, Р.М. Аманжурова, Е.И. Горшкова, Р.В. Собина.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (грант № 23-17-00082 – криостратиграфические, почвенные и геохимические исследования). Изотопные измерения выполнены в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках программы ГЗ № АААА-А19-119091190094-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буданцева Н.А., Белова Н.Г., Васильчук А.К., Васильчук Ю.К. Стабильные изотопы кислорода и водорода в голоценовых повторно-жильных льдах на западном побережье Байдарцкой губы, в устье ре-

ки Нгарка-Тамбьяха // Арктика и Антарктика. 2018. № 1. С. 44–65.
<https://doi.org/10.7256/2453-8922.0.0.25857>

2. Романенко Ф.А., Андреев А.А., Сулержицкий Л.Д., Тарасов П.Е., Воскресенский К.С., Николаев В.И. Особенности формирования рельефа и рыхлых отложений западного Ямала и побережья Байдарцкой губы (Карское море) // Проблемы общей и прикладной геоэкологии Севера. М.: МГУ, 2001. С. 41–68.
3. Vasil'chuk Yu.K., Budantseva N.A., Vasil'chuk A.C., Chizhova Ju.N. Winter air temperature during the Holocene optimum in the north-eastern part of the east European plain based on ice wedge stable isotope records // Permafrost and Periglacial Processes. 2020. V. 31. Iss.2. P. 281–295.
<https://doi.org/10.1002/ppp.2043>
4. Vasil'chuk Yu.K., Vasil'chuk A.C., Budantseva N.A. Holocene January paleotemperature of northwestern Siberia reconstructed based on stable isotope ratio of ice wedges. Permafrost and Periglacial Processes. 2023. V. 34. Iss. 1. P. 142–165.
<https://doi.org/10.1002/ppp.2177>
5. Tikhonravova Y., Slagoda E., Butakov V., Koroleva E., Simonova G., Sysolyatin R. Isotopic composition of heterogeneous ice wedges in peatlands of the Pur-Taz interfluvial (northern West Siberia) // Permafrost and Periglacial Processes. 2022. V. 33. Iss. 2. P. 114–128.
<https://doi.org/10.1002/ppp.2138>
6. Природные условия Байдарцкой губы: Основные результаты исследований для строительства подводящего перехода системы магистральных газопроводов Ямал-Центр. / Баулин В.В., Дубиков Г.И., Комаров И.А., Корейша М.М., Пармузин С.Ю. и др. М.: ГЕОС. 1997. 432 с.
7. Isaev V.S., Koshurnikov A.V., Pogorelov A., et al. Cliff retreat of permafrost coast in south-west Baydaratskaya Bay, Kara Sea, during 2005–2016 // Permafrost and Periglacial Processes. 2019. V. 30. P. 35–47.
<https://doi.org/10.1002/ppp.1993>
8. Алексютин Д.М., Мотенко Р.Г. Состав, строение и свойства мерзлых и талых отложений побережья Байдарцкой губы Карского моря // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 1. С. 13–25.
[https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-1\(13-25\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-1(13-25))
9. Global Terrestrial Network on Permafrost <http://gtnp-database.org/>
10. Коняхин М.А., Михалев Д.В., Соломатин В.И. Изотопно-кислородный состав подземных льдов. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1996. 156 с.
11. Leibman M.O., Lein A.Yu., Hubberten H.-W., Vanshtein B.G., Goncharov G.N. Isotope-geochemical characteristics of tabular ground ice at Yugorsky Peninsula and reconstruction of conditions for its formation // Data of Glaciological Studies (Materialy Glatsiologicheskikh issledovaniy). Iss. 90. 2001. P. 30–39.
12. Справочник по климату СССР. Выпуск 1. Архангельская и Вологодская области. Карельская и Коми АССР. Часть II. Температура воздуха и почвы.

- Гидрометеорологическое издательство. Ленинград, 1965. 360 с.
13. Vasil'chuk Yu.K. Reconstruction of the paleoclimate of the Late Pleistocene and Holocene of the basis of isotope studies of subsurface ice and waters of the permafrost zone // Water Resources. Published by Consultants Bureau. New York. 1990. V. 17. № 6. P. 640–647.
14. Reimer P.J., Austin W.E.N., Bard E., Bayliss A., et al. The IntCal20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal ka BP) // Radiocarbon. 2020. V. 62 (4). P. 725–757. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>
15. Bronk Ramsey C. 2021. OxCal version 4.4.4. Available at: <https://c14.arch.ox.ac.uk> (accessed 12 April 2022)

RADIOCARBON AGE AND STABLE OXYGEN ISOTOPES IN HOLOCENE ICE WEDGES ON THE COAST OF THE BAYDARATA BAY: RECONSTRUCTION OF THE JANUARY PALEOTEMPERATURE

**Yu. K. Vasil'chuk^{a, #}, N. A. Budantseva^a, I. V. Tokarev^b, A. P. Ginzburg^a,
A. C. Vasil'chuk^a, and J. Yu. Vasil'chuk^a**

^a*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russian Federation*

^b*Science Park, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: vasilch_geo@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS N.S. Kasimov June 15, 2023

For the first time AMS radiocarbon dating was used to date microinclusions of organic material extracted directly from Holocene syngenetic ice wedges in the European North of Russia on the coast of the Baydarata Bay near the Yarynskaya village, 500 m south of the mouth of the Ngarka-Tambyakha River (68°51'20.27" N, 66°52'6.51" E). Dated ice wedges formed about 6.4, 5.0 and 1.9 ka BP. According to isotope oxygen data, the average January air paleotemperature in the Middle and Late Holocene at the coast of the Baydarata Bay was calculated. It is shown that the average January air temperature during this period here varied from about –20 to –25°C, however, during milder winters it could be about –18°C.

Keywords: ice wedges, Holocene, AMS radiocarbon dating, stable oxygen isotopes, January paleotemperature, coast of Baydarata Bay

УДК 631.43

ПРИРОДА СВЯЗЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ПОЧВЕННЫХ АГРЕГАТОВ

© 2023 г. Г. Н. Федотов^{1,*}, член-корреспондент РАН С. А. Шоба¹, Д. А. Ушкова¹,
И. В. Горепекин¹, А. П. Шваров¹

Поступило 21.06.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Существует мнение, что водоустойчивость обусловлена гидрофобными связями между органическими почвенными частицами, однако есть работы, в которых основная роль в возникновении этого свойства отводится наличию в почвах гидрофильных органических веществ. Целью исследования являлось выяснение природы связей (гидрофильные или гидрофобные), обеспечивающих водоустойчивость почв. В работе использовали образцы агродерново-подзолистой и серой лесной почвы, а также чернозема выщелоченного. Эксперименты по оценке водоустойчивости проводили методом “лезвий”. Он основан на рассеении линейно расположенных агрегатов, которые предварительно увлажняли в вакууме до значений, близких к насыщению. Энергия гидрофобных связей зависит от температуры, поэтому было изучено влияние температуры на величину определяемой водоустойчивости. Эксперименты показали, что при повышении температуры водоустойчивость агрегатов, сохраненных во влажном состоянии с момента отбора, возрастала, а при уменьшении — убывала. Это говорит о ведущей роли гидрофобных связей в формировании водоустойчивости. Для образцов, высушенных до воздушно-сухого состояния, снова увлажненных и выдержанных во влажном состоянии больше 2 нед, температурной зависимости водоустойчивости обнаружено не было. Принимая во внимание, что прочность гидрофобных связей при повышении температуры растет, а гидрофильных связей снижается, полученные данные о неизменности величин водоустойчивости можно объяснить, если предположить совместное участие в водоустойчивости образцов почв, прошедших через стадию высушивания до воздушно-сухого состояния, как гидрофобных, так и гидрофильных связей. Фактически эти результаты свидетельствуют о сильном изменении структурной организации почв при высушивании.

Ключевые слова: водоустойчивость и органическое вещество почв, гидрофильные и гидрофобные связи, влияние температуры на водоустойчивость

DOI: 10.31857/S2686739723601357, **EDN:** XNSMPC

Наличие агрономически ценной структуры почвы придает ей ряд важных производственных свойств: оптимальную плотность, облегчающую прорастание семян и развитие из них растений [1], благоприятный для развития растений водно-воздушный и тепловой режимы [2, 3]. Однако само наличие структуры почвы определяется ее водоустойчивостью — количеством и прочностью внутриагрегатных связей [4], обеспечивающих существование почвенных агрегатов.

Установлено [4, 5], что агрегатный состав почв и водоустойчивость агрегатов определяются органическим веществом почв, но до сих пор не суще-

ствует удовлетворительной гипотезы, объясняющей механизмы этой взаимосвязи.

Существует мнение [6], что водоустойчивость почв обусловлена количеством (плотностью) гидрофобных связей, существующих между почвенными частицами. Согласно предложенному в работах [7, 8] механизму, гидрофильные участки гуминовых веществ (ГВ) взаимодействуют с глинистыми минералами, а гидрофобные участки взаимодействуют друг с другом, связывая почвенные частицы в агрегате и обеспечивая водоустойчивость.

Существует и другое мнение [9, 10] о механизме формирования водоустойчивых агрегатов — в наиболее агрегированных почвах содержание гидрофильных компонентов ГВ повышено.

Таким образом, на данный момент отсутствуют единые представления о типе связей, формирующих водоустойчивость.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

Целью исследования являлось выяснение природы связей (гидрофильные или гидрофобные), обеспечивающих водоустойчивость почв.

Решение этой задачи было реализовано путем изучения влияния температуры на изменение водоустойчивости почвенных агрегатов. Этот метод был выбран из-за хорошо известного факта снижения прочности гидрофильных связей при повышении температуры и повышения прочности при этом гидрофобных связей [6, 11].

В работе использовали агродерново-подзолистую почву (Московская область), серую лесную почву (Тульская область) и чернозем выщелоченный (Орловская область).

Изучали образцы естественной влажности (0.7–0.8 полевой влагоемкости). После отбора в поле образцы помещали в закрывающиеся контейнеры. Для предотвращения потери воды контейнеры располагали в пакетах, где поддерживали влажность, близкую к 100%. Пакеты с емкостями хранили при температуре 25°C. Также в работе использовали эти же образцы, которые высушили до воздушно-сухого состояния, затем увлажнили до 0.7–0.8 полевой влагоемкости и выдержали при этой влажности не менее 2 нед.

В ходе исследования применяли метод “лезвий”, основанный на рассечении близких к насыщению водой агрегатов лезвием и определении предельного напряжения их разрушения [12]. При подготовке образцов для исследования почвы просеивали через сита, отделяя фракцию 4.5–5 мм.

В ходе измерения агрегаты помещали в кассету, представляющую собой 3 пары алюминиевых уголков, закрепленных таким образом, чтобы угол был ориентирован по направлению действия силы тяжести. В нижней части уголка были размещены фитили из хлопчатобумажной ткани.

В алюминиевые уголки на фитили укладывали по 14 почвенных агрегатов так, чтобы они касались друг друга. Посредством вакуумирования удаляли из агрегатов воздух в течение 15 мин при разрежении 15 кПа.

После удаления воздуха из агрегатов кассету перемещали в эксикаторе так, чтобы фитили пришли в контакт с водой, и агрегаты в вакууме через фитили капиллярно увлажнялись до значений, близких к насыщению. Ввиду неодинаковой смачиваемости агрегатов различных почвенных типов, для каждого из них время капиллярного увлажнения подбирали индивидуально. Так, например, для образцов черноземов время увлажнения составило 30 мин, для серой лесной и дерново-подзолистой почв — 15 мин.

После увлажнения агрегатов в вакууме кассету извлекали из эксикатора и помещали в расположенную на весах емкость с водой таким образом, чтобы фитили под агрегатами обеспечивали со-

хранение насыщения их водой, достигнутое на этапе вакуумирования.

Затем на линейно расположенные агрегаты помещали устройство, представляющее собой два параллельно расположенных лезвия, закрепленные на площадке, на которую устанавливали стаканчик с мерной шкалой. Добавляя песок в стаканчик, повышали нагрузку на агрегаты, которую фиксировали при помощи весов.

С целью стандартизации получаемых данных рассчитывали предельное сопротивление разрушения агрегатов. Экспериментально определяемую нагрузку в граммах выражали в миллиньютонах (мН) на агрегат.

Отметим, что коэффициент корреляции между значениями устойчивости водонасыщенных агрегатов, полученных с помощью метода “лезвий”, и водоустойчивостью по методу мокрого просеивания составляет свыше 85% [12], что позволяет использовать метод лезвий не только для оценки механической прочности агрегатов, но также их водоустойчивости.

При изучении влияния температуры на водоустойчивость почвенной структуры помещали кассету с образцами (после вакуумирования и капиллярного увлажнения агрегатов) под инфракрасную лампу для их нагревания или в холодильник для охлаждения. Предотвращение высыхания агрегатов достигали путем поддержания их капиллярного контакта с водой через фитили. Измерение водоустойчивости проводили одновременно с определением температуры.

На первом этапе исследования изучали почвенные образцы, не подвергавшиеся высушиванию до воздушно-сухого состояния. Было установлено (рис. 1–3), что водоустойчивость агрегатов исходных образцов всех типов почв повышалась с ростом температуры. При остывании агрегатов до комнатной температуры их водоустойчивость снижалась до начальных значений. В ходе измерения водоустойчивости почвенных агрегатов при пониженных температурах ее значения уменьшались. Эти результаты подтвердили предположение о том, что в основе механизма водоустойчивости почв, не подвергавшихся высушиванию, лежат гидрофобные связи.

На втором этапе работы определяли влияние температуры на водоустойчивость агрегатов, которые были предварительно высушены до воздушно-сухого состояния¹. Хорошо видно, что данное свойство для всех изученных почв не соответствовало результатам, полученным для исходных почв (ни на количественном, ни даже на качественном уровне) — водоустойчивость оставалась практически неизменной (рис. 4).

¹ Согласно требованиям ГОСТ 58595-2019. Почвы. Отбор проб.

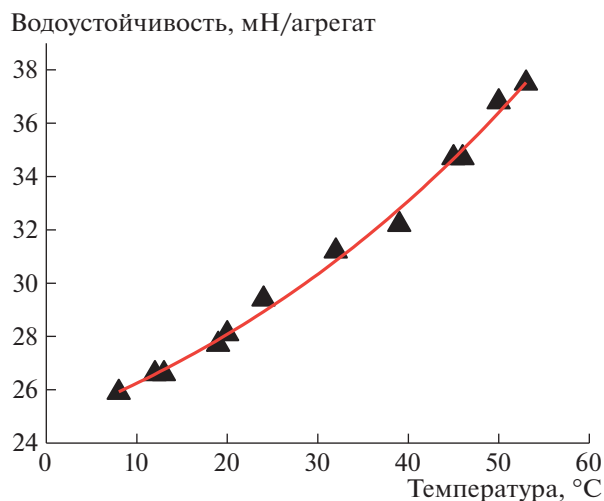


Рис. 1. Влияние температуры на водоустойчивость агрегатов чернозема выщелоченного.

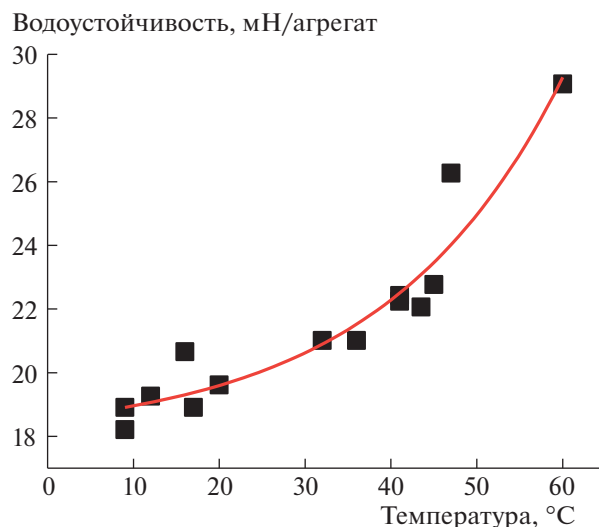


Рис. 2. Влияние температуры на водоустойчивость агрегатов дерново-подзолистой почвы.

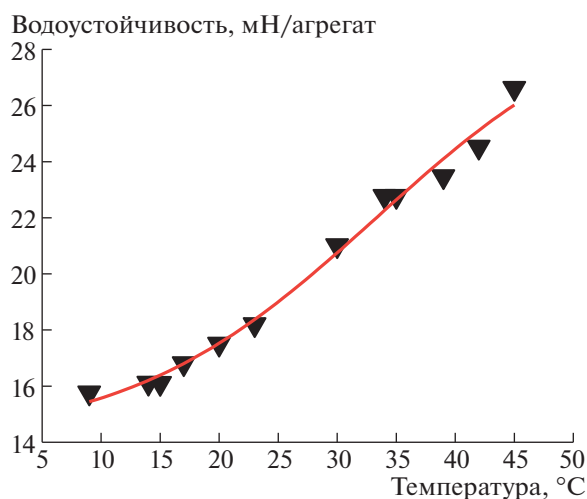


Рис. 3. Влияние температуры на водоустойчивость агрегатов серой лесной почвы.

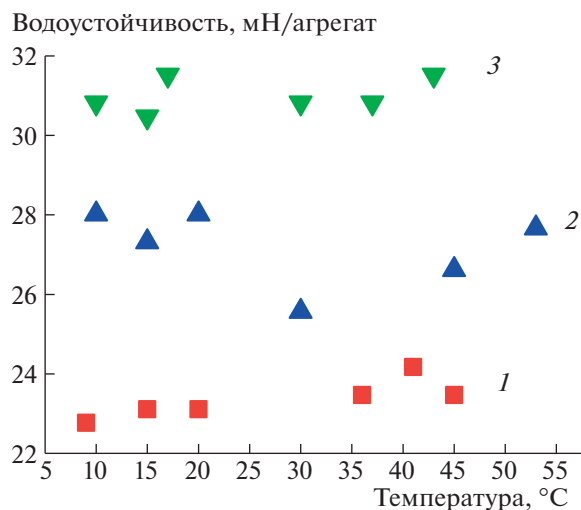


Рис. 4. Влияние температуры на водоустойчивость высушенных агрегатов разных тип почв (1 – дерново-подзолистой почвы, 2 – серой лесной почвы, 3 – чернозема).

Принимая во внимание, что прочность гидрофобных связей при повышении температуры растет, а гидрофильных связей снижается, полученные данные о неизменности величин водоустойчивости можно объяснить, если предположить совместное участие в водоустойчивости образцов почв, прошедших через стадию высушивания до воздушно-сухого состояния, как гидрофобных, так и гидрофильных связей. Фактически эти результаты свидетельствуют о сильном изменении структурной организации почв при высушивании и некорректности использования образцов, прошедших через стадию высушивания, для определения водоустойчивости почв.

При анализе литературы мы отмечали выше, что водоустойчивость почв, с одной стороны, определяется гидрофобными связями, а с другой стороны, в литературе показано [13, 14], что важную роль имеют лабильные (гидрофильные) компоненты гумуса. Отрицать корректность полученных данных нет никаких оснований. Поэтому можно утверждать, что для повышения водоустойчивости необходимо существование в почве гидрофобных и гидрофильных соединений гуминовых веществ, обеспечивающих наличие в почве связей обоих типов.

Объяснение этому может быть дано на основе описанного в работе [15] механизма водоустойчи-

ности, состоящего в образовании гидрофобных связей между надмолекулярными образованиями из гуминовых веществ — фрактальными кластерами (Ф-кластерами), имеющими дендритную структуру. Прочность связи между двумя Ф-кластерами определяется количеством гидрофобных связей между ними: чем больше связей, тем выше устойчивость. Прочные связи между Ф-кластерами могут возникнуть, если они будут взаимодействовать между собой не через точечные гидрофобные контакты на поверхности отдельных “ветвей”, а через множество гидрофобных контактов, возникающих при сцеплении нескольких “ветвей”. Такое взаимодействие возможно только при наличии гидрофильных участков с ионными атмосферами, выполняющими функцию протекторов. Они, подобно одноименно заряженным магнитам, отталкивают “ветви” Ф-кластеров друг от друга, тем самым создавая “коридор”, обеспечивающий более глубокое взаимопроникновение этих “ветвей”. В результате вместо одиночных гидрофобных контактов между отдельными “ветвями” Ф-кластеров между ними возникают множественные гидрофобные контакты, значительно повышающие водоустойчивость. В противном случае взаимодействие между Ф-кластерами будет происходить через небольшое число точек на их поверхности, что не может обеспечить высокую водоустойчивость почв.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено увеличение водоустойчивости почвенных агрегатов с ростом температуры для образцов, не подвергавшихся высушиванию. Это говорит о ведущей роли гидрофобных связей, так как при повышении температуры их энергия также возрастает.

2. На почвенных образцах, проходивших стадию высушивания до воздушно-сухого состояния, не обнаружено влияния температуры на водоустойчивость. Для объяснения этих результатов выдвинуто предположение, что при высушивании образцов почв гидрофобные и гидрофильные связи действуют разнонаправленно. При этом по суммарной энергии эти связи оказываются равны, поэтому начинают уравнивать друг друга и значение водоустойчивости остается неизменным.

3. Полученные результаты свидетельствуют о сильном изменении структурной организации почвенных образцов при высушивании и некорректности определения водоустойчивости на этих образцах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания МГУ № 122011800459-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lamichhane J.R., Debaeke P., Steinberg C., You M.P., Barbetti M.J., Aubertot, J.N.* Abiotic and biotic factors affecting crop seed germination and seedling emergence: a conceptual framework // *Plant and soil*. 2018. V. 432. P. 1–28.
2. *Haydu-Houdeshella C-A., Grahamb R.C., Hendrixc P.F., Petersonc A.C.* Soil aggregate stability under chaparral species in southern California // *Geoderma*. 2018. V. 320. P. 201–208.
3. *Mao J., Nierop K.G.J., Dekker S.C., Dekker L.W., Chen B.* Understanding the mechanisms of soil water repellency from nanoscale to ecosystem scale: a review // *Journal of Soils and Sediments*. 2019. V. 19. P. 171–185.
4. *Николаева Е.И.* Устойчивость почвенных агрегатов к водным и механическим воздействиям. Дисс. канд. биол. наук. М.: МГУ, 2016. 104 с.
5. *Verchot L.V., Duta L., Shepherd K.D., Albrecht A.* Organic matter stabilization in soil aggregates: Understanding the biogeochemical mechanisms that determine the fate of carbon inputs in soils // *Geoderma*. 2011. V. 161 (3–4). P. 182–193.
6. *Vogelmann E.S., Reichert J.M., Prevedello J., Awe G.O., Mataix-Solera J.* Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability? // *Catena*. 2013. V. 110. P. 24–31.
7. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения // *ГЕОС*. 2009. 186 с.
8. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // *Почвоведение*. 2003. № 1. С. 53–61.
9. *Шинкарев А.А., Мельников Л.В., Зайнуллин Т.Е.* Природа водопрочности агрегатов гумусовых горизонтов темно-серой лесной почвы // *Почвоведение*. 1999. № 3. С. 348–353.
10. *Шинкарев А.А., Перепелкина Е.Б.* Содержание и состав гумусовых веществ в водопрочных агрегатах темно-серой лесной почвы // *Почвоведение*. 1997. № 2. С. 165–172.
11. *Rowley M.C., Grand S., Verrecchia É.P.* Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon // *Biogeochemistry*. 2018. V. 137. № 1–2. P. 27–49.
12. *Ушкова Д.А., Конкина У.А., Горепекин И.В., Потанов Д.И., Шеин Е.В., Федотов Г.Н.* Устойчивость агрегатов пахотных почв: экспериментальное определение и нормативная характеристика // *Почвоведение*. 2023. № 2. С. 203–210.
13. *Козут Б.М.* Трансформация гумусового состояния черноземов при их сельскохозяйственном использовании // *Почвоведение*. 1998. № 7. С. 794–802.
14. *Козут Б.М.* Принципы и методы оценки содержания трансформируемого органического вещества в пахотных почвах // *Почвоведение*. 2003. № 3. С. 308–316.
15. *Шоба С.А., Шеин Е.В., Ушкова Д.А., Грачева Т.А., Салимгареева О.А., Федотов Г.Н.* Физико-химические аспекты водоустойчивости почв // *Доклады Академии Наук. Науки о Земле*. 2023. Т. 508. № 1. С. 139–143.

THE NATURE OF BONDS IN THE FORMATION OF WATER STABILITY OF SOIL AGGREGATES

**G. N. Fedotov^{a,#}, Corresponding Member of the RAS S. A. Shoba^a, D. A. Ushkova^a,
I. V. Gorepekin^a, and A. P. Shvarov^a**

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

There is an opinion that water stability is provided by hydrophobic bonds between organic soil particles, however, there are works in which the main role in the occurrence of this property is assigned to the presence of hydrophilic organic substances in soils. The aim of the study was to clarify the nature of the bonds (hydrophilic or hydrophobic) that ensure the water stability of soils. The work used samples of sod-podzolic and gray forest soil, as well as leached chernozem. Experiments on the assessment of water stability were carried out by the method of “blades”. It is based on the dissection of linearly arranged aggregates, which were previously moistened in vacuum to values close to saturation. The energy of hydrophobic bonds depends on temperature, so the effect of temperature on the determined value of water stability was studied. Experiments have shown that with an increase in temperature, the water stability of aggregates stored in a wet state from the moment of selection increased, and with a decrease, it fell. This indicates the leading role of hydrophobic bonds in the formation of water stability. For samples dried to an air-dry state, moistened again and kept in a wet state for more than 2 weeks, no temperature dependence of water stability was found. Taking into account that the strength of hydrophobic bonds increases with increasing temperature, and hydrophilic bonds decreases, the data obtained on the immutability of water stability values can be explained if we assume the joint participation of both hydrophobic and hydrophilic bonds in the water stability of soil samples that have passed through the stage of drying to an air-dry state. In fact, these results indicate a strong change in the structural organization of soils during drying.

Keywords: water stability and organic matter of soils, hydrophilic and hydrophobic bonds, the effect of temperature on water stability

ГЕОГРАФИЯ

УДК 551.21

СВИДЕТЕЛЬСТВА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ РИСА В ПРИМОРЬЕ В СРЕДНИЕ ВЕКА

© 2023 г. Н. Г. Разжигаева^{1,*}, Л. А. Ганзей¹, Т. А. Гребенникова¹, С. Д. Прокопец²,
О. Л. Морева³, Д. М. Поперечный³

Представлено академиком РАН П.Я. Баклановым 04.08.2023 г.

Поступило 04.08.2023 г.

После доработки 06.08.2023 г.

Принято к публикации 16.08.2023 г.

В Южно-Уссурийском городище в разрезе под валом найден слой перемещенной плодородной почвы, которая предположительно использовалась для выращивания риса. Почва периодически заливалась, о чем свидетельствует присутствие диатомей разной экологии. В почве найдены булiformные фитолиты риса. Получена серия радиоуглеродных дат, позволившая восстановить хронологию событий. Находка криптофиты В-Тм влк. Байтоушань (946/947 гг. н.э.) свидетельствует, что рисовое поле было заложено в период между серединой X до постройки крепости в начале XII века. Почва была перенесена с поймы, где в среднем-позднем голоцене сформировались разновозрастные профили в более засушливых условиях, чем в средние века. Увеличение увлажнения в малый оптимум голоцена было благоприятным для рисосеяния. В строении разрезов выделяются отложения, образованные в сильные наводнения, перекрывавшие, как культурные слои, так и почву на рисовом поле. Возможно, это была одна из причин прекращения его существования наряду с климатическими изменениями в сторону похолодания и уменьшения количества атмосферных осадков.

Ключевые слова: Южно-Уссурийское городище, палеопочва, фитолиты, культурные растения, криптофиты влк. Байтоушань, малый оптимум голоцена, юг Дальнего Востока

DOI: 10.31857/S2686739723601795, **EDN:** IXJUVG

ВВЕДЕНИЕ

Рис является одной из основных зерновых культур в Азии и в какой-то мере способствовал развитию цивилизации и является ее символом. В раннем голоцене произошла экспансия дикого риса из рефугиумов последней ледниковой эпохи и ареал стал охватывать обширные регионы Юго-Восточной Азии, северная граница достигала приустьевых районов р. Хуанхе [1]. Культивирование риса началось в Китае в нижнем течении р. Янцзы около 9400 л.н. [2]. Процессы одомашнивания этой культуры завершились в Китае около 6500–6000 л.н., а активное распространение в умеренную зону (Корея, Япония) началось около 5000 л.н. [1]. Основными пищевыми культурами в

Маньчжурии были просо и чумиза, как и у первых земледельцев зайсановской культуры, переселившихся оттуда в Приморье около 5300–4600 л.н. [3]. В средние века северная граница интенсивного выращивания риса захватывала южную часть Корейского п-ова и южную половину о. Хонсю [1]. Основными зерновыми культурами народов, которые заселяли территорию Южного Приморья в раннее средневековье (археологическая культура мохэ VI–VII в. н.э.) стали два вида проса и голозерный ячмень [4], во времена Империи Бохай (698–926 гг. н.э.), Цзинь (1115–1234 гг. н.э.) и Восточное Ся (1215–1233 гг. н.э.) состав зерновых культур стал более разнообразным: два вида проса, ячмень, пшеница, гречиха и гаолян [5, 6]. По данным летописей во времена империи Цзинь в Маньчжурии выращивали водяной и суходольный рис, молодые побеги риса использовались для приготовления водки [7]. Известно, что на Шайгинском городище (вторая половина XII–начало XIII вв.) чжурчжэни культивировали рис [8].

Выращивание риса в Южном Приморье началось в 1860-х годах корейскими переселенцами. Начало отрасли рисоводства относится к 1913 г., максимальное развитие — к 1970–1980 гг., когда площадь посевов достигала 44.3 тыс. га, а валовый

¹Тихоокеанский институт географии
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

²Институт истории, археологии и этнографии
народов Дальнего Востока Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Владивосток, Россия

³ООО Научно-производственный центр историко-
культурной экспертизы, Владивосток, Россия

*E-mail: nadyar@tigdyo.ru

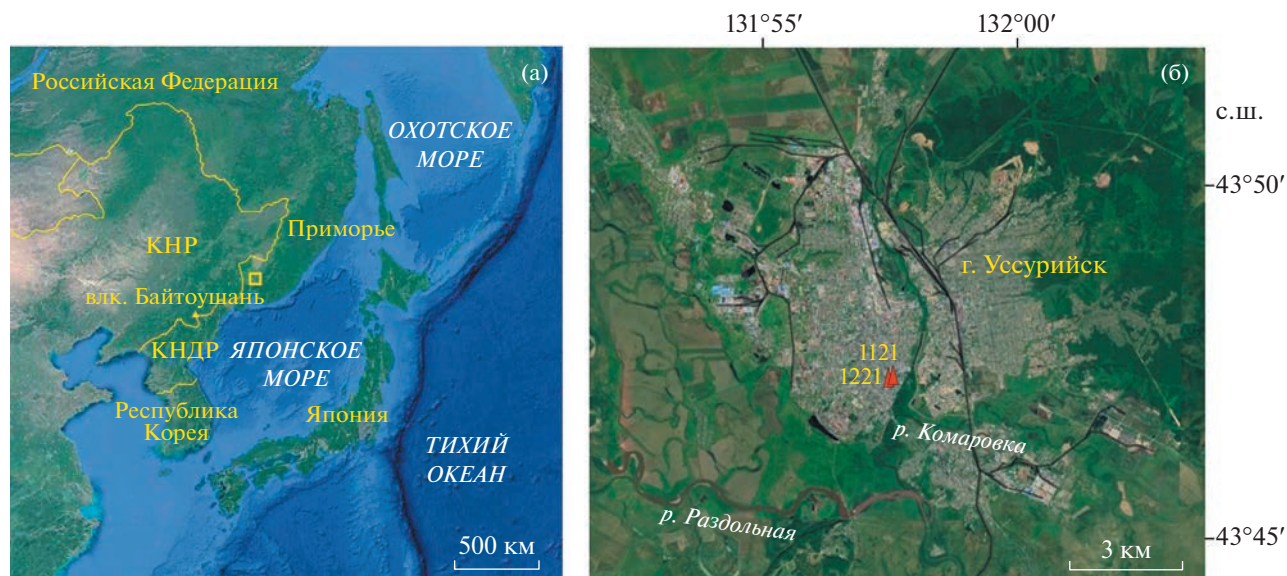


Рис. 1. Район работ. (а) юг Дальнего Востока России и сопредельные территории. (б) г. Уссурийск и положение изученных разрезов.

сбор — 102.6 тыс. т., что составляло около 10% российского производства [9]. Лучшие угодья располагались в Приханкайской равнине. Расцвету отрасли способствовали благоприятные природно-климатические условия, наличие доступных источников орошения и состав почв.

При проведении земляных работ в г. Уссурийске в 2021 г. в ходе выполнения археологического обследования траншеи в районе южного вала Южно-Уссурийского городища был обнаружен уникальный разрез, включающий необычный прослой почвы антропогенного происхождения, перенесенной на окраину городища до постройки вала (рис. 1). Комплексное биостратиграфическое изучение палеочвы позволило обнаружить свидетельства выращивания здесь риса в средние века. Цель статьи — представить палеогеографические свидетельства культивирования риса, сделать временную привязку и оценить природно-климатические условия.

Южно-Уссурийское городище расположено в среднем течении р. Раздольная около впадения в нее р. Комаровка. В средние века это был крупный город. Во время империи Цзинь здесь была заложена крепость, которая существовала и при государстве Восточное Ся [10]. Укрепление относят к долинным городищам, оно имело площадь около 100 га, было обнесено земляным валом (до 6 м), перед которым располагался ров. Развитие здесь крупного поселения связано с тем, что рядом располагались земли, пригодные для земледелия [10].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе полевых исследований были описаны стенки траншеи, прорезавшей крепостной вал городища (рис. 1, 2). Отбор проб проводился под краевой частью вала. Выполнен диатомовый, спорово-пыльцевой и фитолиитный анализы по стандартным методикам. Отмечалось присутствие непыльцевых палиноморф и микроуглей. Проведено AMS-датирование мелкого древесного угля из культурных слоев в НГУ, подготовка образцов сделана в ЦКП “Геохронология кайнозоя” ИАЭТ СО РАН (г. Новосибирск). Для определения возраста и палеоландшафтных условий образования палеопочвы, перенесенной на городище, и возраста переотложенного органогенного материала из культурного слоя выполнено радиоуглеродное датирование в Институте наук о Земле СПбГУ (г. Санкт-Петербург). Перевод радиоуглеродных дат в календарные сделан по программе OxCal 4.4 с использованием калибровочной кривой “IntCal 20” (<http://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal.html>). Для возрастной привязки учитывались данные тефростратиграфии. Идентификация источника вулканического стекла сделана на основе результатов рентгеноспектрального микроанализа в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина (г. Санкт-Петербург).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Строение разрезов и хронология. Юго-западная стенка траншеи (разрез 1221) имеет следующую стратиграфию: современный антропогенный слой (0.7 м); материал вала — переслаивание светло-бежевых и светло-серых суглинков (1.10 м);

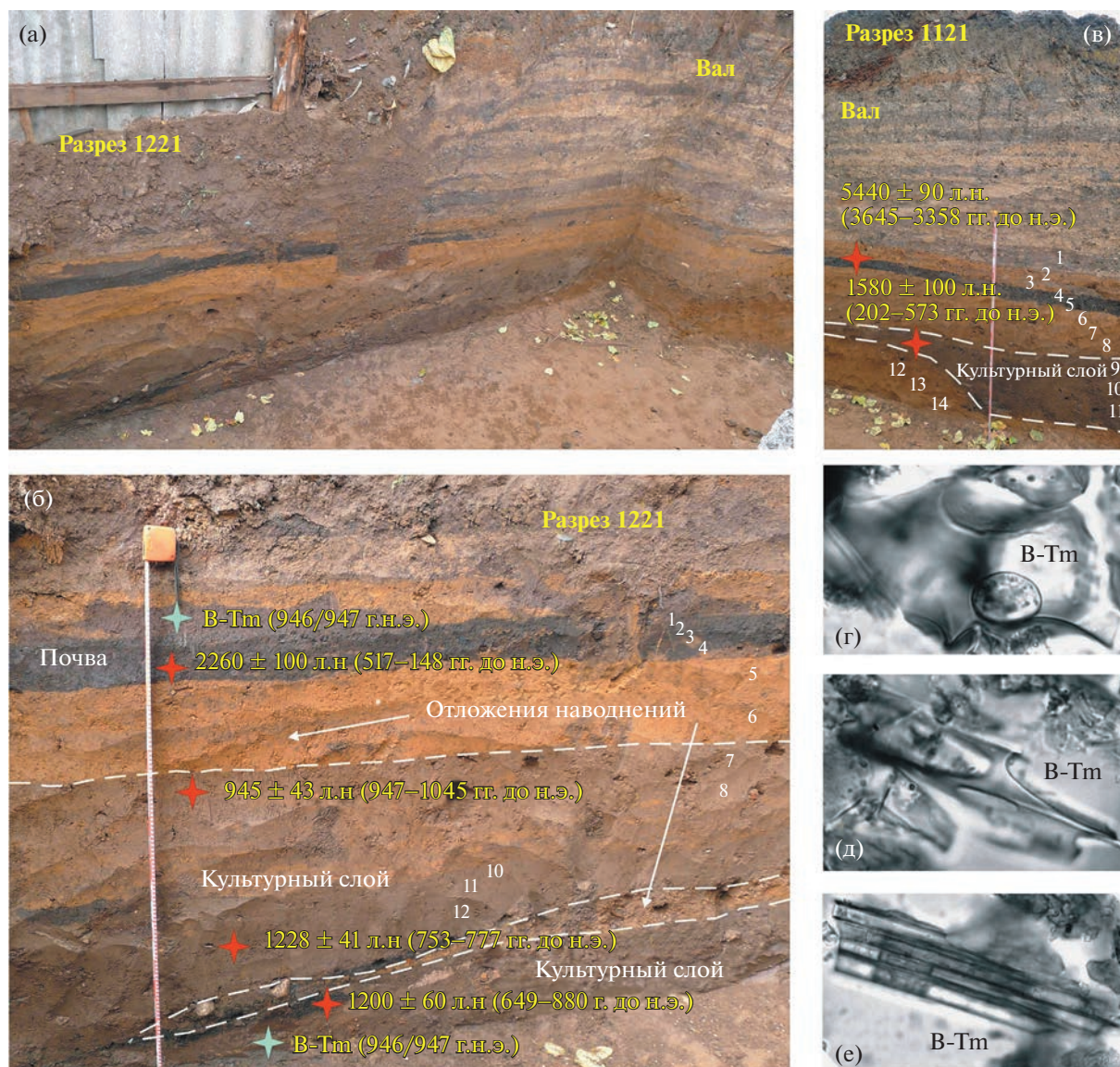


Рис. 2. Строение изученных разрезов с указанием положения отобранных образцов и ^{14}C -дат (а–б) и фото вулканическое стекла (г–е).

желтый суглинок (0.1 м); почва — черный, плотный спрессованный тяжелый суглинок (0.2 м); желтый песок с редкой мелкой окатанной галькой (0.15 м); желтый суглинок с бурыми линзами (0.15 м); культурный слой 1 — бурый суглинок с пятнами желтого (0.6 м); линза разнотермического песка с галькой и древесным углем (перемытая мусорная яма) (до 0.1 м); культурный слой 2 (0.25 м); русловой галечник (рис. 2 а, б). Северо-восточная стенка траншеи (разрез 1121) имеет примерно такое же строение: под валом выделяется слой желтого песка (0.05 м); желтый суглинок (0.08 м); почва (0.10 м); песок (0.12 м); суглинок (0.33 м); представлен только культурный слой 1 (до 0.2 м), ниже вскрыты желто-бурая супесь (до 0.25 м) и песок (0.15 м) (рис. 2 в). Слои песка, желтых су-

глинков и линза песка с галькой образовались во время сильных наводнений.

Из почвы получены две ^{14}C -даты: в юго-западной стенке — отвечающая 517–148 гг. до н.э., в северо-восточной — 3645–3358 гг. до н.э. (табл. 1). Даты показывают, что в район городища были перенесены разновозрастные плодородные почвы. Из верхней части культурного слоя 1 по мелким древесным углям получена AMS-дата 947–1045 гг. н.э., из нижней части — AMS-дата 653–777 гг., близкая к ^{14}C -дате LU-10412 из древесного угля в основании линзы песка с галькой (649–880 гг. н.э.). По гуминовым кислотам, выделенным из культурного слоя 1, получена ^{14}C -дата

Таблица 1. Радиоуглеродный и календарный возраст древесного угля, гумуса из почв и культурного слоя, Южно-Уссурийское городище, Южное Приморье

Лаб. номер	Номер образца	Интервал, м	Материал	Радиоуглеродный возраст, лет	Календарный возраст, кал. лет (2σ)	Календарный возраст, (2σ)
LU-10426	1/1221	2.05–2.10	почва	2270 ± 70	2260 ± 100	537–532 гг. до н.э. (0.2%) 517–148 гг. до н.э. (94.3%) 135–113 гг. до н.э. (1%)
LU-10412	2/1221	3.07–3.10	уголь	1290 ± 60	1200 ± 60	649–880 гг. н.э. (95.4%)
GV-03994	11/1221	2.85–2.90	уголь	1302 ± 36	1228 ± 41	653–777 гг. н.э. (95%) 794–797 (0.5%)
GV-03995	7/1221	2.45–2.50	уголь	1040 ± 34	945 ± 43	894–927 гг. н.э. (8.9%) 947–1045 гг. н.э. (83.8%) 1085–1093 гг. н.э. (0.8%) 1104–1121 гг. н.э. (1.9%)
LU-10424	1/1121	2.03–2.08	почва	4720 ± 80	5440 ± 90	3645–3358 гг. до н.э. (95.4%)
LU-10425	2/1121	2.58–2.63	культурный слой	1690 ± 90	1580 ± 100	166–187 гг. н.э. (1.1%) 202–573 гг. н.э. (94.4%)

202–573 гг. н.э. (LU-10425), что свидетельствует о примеси древнего органического материала.

В культурном слое 2 и почве была найдена криптотефра *B-Tm* влк. Байтоушань, извержение которого произошло зимой 946/947 гг. н.э. Встречены пузырчатые и волокнистые частицы вулканического стекла (рис. 2 б, г–е), химический состав отвечает трахитовым разностям с высоким содержанием K_2O (5.5–6.6%) (рис. 3). Этот вулканический пепел найден в многочисленных разрезах озерно-болотных отложений Южного Приморья и маркирует отложения малого оптимума голоцена [11]. Находка вулканического стекла *B-Tm* в разрезе Южно-Уссурийского городища позволяет предположить, что культурные слои 1, 2 и почва были образованы во второй половине X–начале XII вв. до постройки крепости, которую датируют 1115–1234 гг. н.э. [10]. Культурные слои в разрезе 1221 однообразные, их разделяют отложения наводнений. Древесный уголь из линзы песка с галькой и культурного слоя 1 переотложен и, вероятно, свидетельствует, что начальное освоение территории началось в более раннее, воз-

можно, бохайское время. В 1950-х годах на городище были найдены китайские монеты, датированные 712–741 гг. [12], что косвенно может указывать на более ранний этап заселения этого места в средневековье, хотя датировки по монетам не всегда являются корректными.

Смена условий по данным диатомового анализа. В отложениях разрезов определено 104 таксона пресноводных диатомей и 2 солоноватоводных вида (рис. 4). Среди пресноводных диатомей по местообитанию преобладают донные виды (60), обрастаний — 36, планктонных и временно планктонных 8 видов. Основную часть диатомей составляют аллохтонные, поступающие с текучими водами алкальфилы и циркумнейтральные озерно-реофильные виды (87) и населяющие болота ацидофильные виды (13). К автохтонным диатомеям отнесены толерантные к временным осушкам и характерные для почв, такие как *Hantzschia amphioxys*, *Luticola mutica*, *L. ventricosa*, *Pinnularia borealis*, *P. obscura*.

В культурном слое 2 концентрация створок составляет 4–6 тыс./г сухого осадка. Доминируют

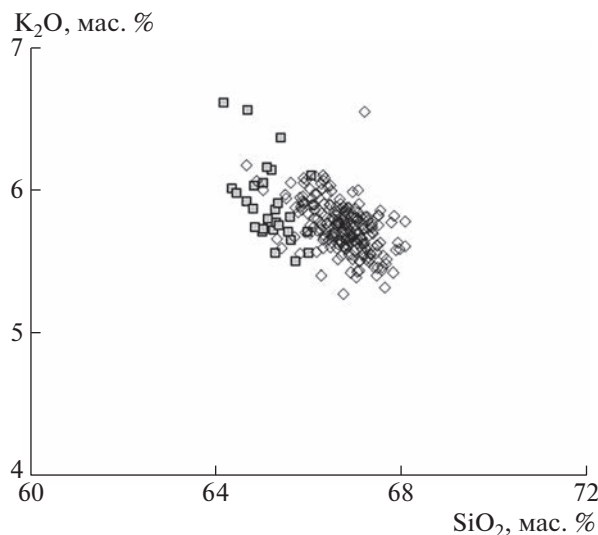


Рис. 3. Соотношение SiO_2 и K_2O в вулканическом стекле из культурного слоя и палеопочвы Южно-Уссурийского городища (квадраты), и тефры В-Тм в разрезах озерно-болотных отложений Южного и Восточного Приморья (ромбы) [11].

аэрофильный α -мезосапробионт *Hantzschia amphioxys* и олигосапробионт *Pinnularia borealis*. В верхней части появляются космополиты аэрофильный *Halumphora montana* и предпочитающий прохладные воды и участки моховых лугов *Pinnularia lata*. Обнаружены (14% в сумме) озерно-реофильные планктонные *Aulacoseira islandica*, *A. granulata*, *A. subarctica*, *A. ambigua*, донные *Diploneis ovalis*, *Epithemia adnata*, *Pinnularia viridis*, *P. rupestris*, а из обрастаний *Ulnaria ulna*, *Cocconeis*

placentula, *Fragilariforma nitzschoides* и др., указывающие на речное влияние. Доля диатомей, поступавших с речными водами, повышается в кровле до 25%. Болотные виды не встречены, что говорит о слабой заболоченности долины.

В линзе песка с галькой из разреза 1221 концентрация диатомей снижается до 2 тыс./г, встречено 9 таксонов, представленных почвенными и озерно-реофильными видами. Отложения образовались во время крупного наводнения.

В культурном слое 1 концентрация диатомей колеблется от 5 до 50 тыс./г. Число аллохтонных видов увеличивается до 13. Находки планктонных и временно планктонных диатомей *Aulacoseira granulata*, *A. distans*, *A. subarctica*, *Asterionella formosa*, *Tabellaria flocculosa*, обрастателей *Gomphonema acuminatum*, *Ulnaria ulna* и донных видов рода *Pinnularia* и др. говорят о периодическом затоплении наводнениями или о переносе грунта, включающего аллювиальные наилки. Встречено много изломанных створок крупных видов рода *Pinnularia*. Наиболее высокое содержание аллохтонных диатомей (29.1–53.9%) и низкая концентрация створок отмечаются в верхней части слоя с пятнами желтого суглинка. Во время наводнений переоткладывались и частицы древесного угля, размытые с более древних жилищ или мусорных ям. *In situ*, по-видимому, является только уголь из верхней части культурного слоя 1. Появление в составе аллохтонных диатомей эпифита *Staurosira venter*, характерного для небольших мелководных озер, *Cocconeis placentula*, *Epithemia turgida* и ацидофилов *Eunotia praeurupta*, *E. glacialis*, *Stauroneis kriegeri* и др. (до 5.9% в сумме) показывает, что во время наводнений шел перенос материала из ста-

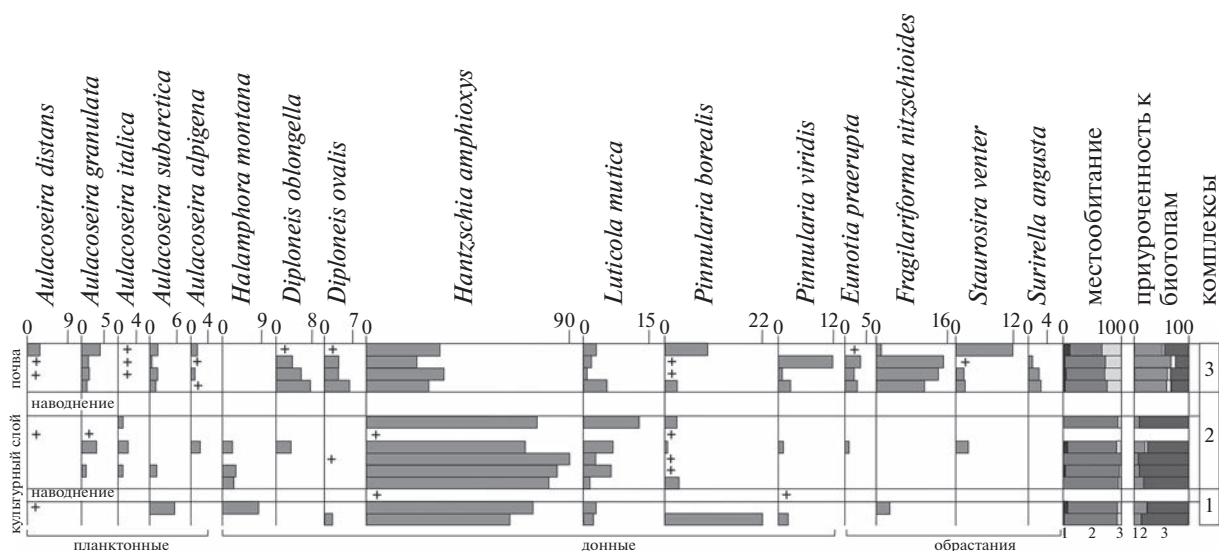


Рис. 4. Распределение диатомей в отложениях разреза 1221, Южно-Уссурийское городище. Местообитание: 1 — планктонные, 2 — донные, 3 — обрастания. Приуроченность к биотомам: 1 — озерно-реофильные, 2 — болотные, 3 — почвенные.

риц и заболоченных участков долины. Найдены солоноватоводные бентосные *Diploneis pseudovalis*, *Cocconeis scutellum*, обитающие в прибрежных водах моря. Присутствие их можно объяснить активным использованием человеком морских ресурсов.

В суглинке, перекрывающем культурный слой, концентрация створок снижается (6–9 тыс./г). Найдены озерно-реофильных видов (*Aulacoseira granulata*, *Caloneis bacillum*, *Ulnaria ulna*, *Staurosira venter* и др.) в разрезе 1121 свидетельствуют о прохождении редких, сильных наводнений. Доминируют почвенные виды, скорее всего, также перетолженные во время наводнений из почв. Здесь же встречены перебитые черепки и частицы древесного угля.

В погребенной почве повышаются богатство диатомей (до 62 таксонов) и концентрация створок (114–393 тыс./г). Наряду с почвенными видами (*Hantzschia amphioxys*, *Pinnularia borealis*, *Luticola mutica*) существенно повышается участие диатомей, обитавших в водной среде (55.8–68.8%), среди которых преобладают донные виды (до 46%). Среди доминант встречен обрастатель *Fragilariforma nitzschoides*, обычно обитающий в олиготрофно-дистрофных водах. В качестве порообразующего этот вид был обнаружен Т.А. Гребенниковой в диатомите, образовавшемся в голоцене в небольшом озере на юге Камчатки, т.е. в массе развивается в водоемах со стоячей водой. Заметным становится участие донных *Diploneis ovalis*, *D. oblongella*, населяющих реки, озера, старицы, видов рода *Pinnularia* (до 28.4%) и характерных, для озер с околонеутральной или слегка повышенной рН воды с водной растительностью *Staurosira venter*, *S. subsalina*, *S. construens*, *Pseudostaurosira brevistriata*, *P. elliptica*. В верхнем слое почвы доминантом становится *Staurosira venter*. Доля ацидофильных видов, представленных, в основном, видами рода *Eunotia*, достигает 10.5%. Соотношение диатомей с разным экологическим предпочтением дает возможность предположить о периодическом длительном затоплении и дренаже территории, что характерно для рисовых полей. Часть почвенных видов была унаследована от палеопочвы, перемещенной с долины на поле. В пойменных почвах могут присутствовать и планктонные виды, занесенные в наводнения, но нет в большом количестве видов, характерных для застойных водоемов. Погребенные позднеголоценовые почвы близкого возраста найдены на Старореченском городище. Они формировались в условиях снижения увлажнения [13]. На юге Приморья особенно засушливые условия были 2700–1075 кал. л.н., что зафиксировано в развитии палеоозера на Шуфанском плато [14] и связано со снижением интенсивности летнего муссона [15]. Среднеголоценовая почва, которую перенесли на поле, также была образована

в засушливых условиях при похолодании, хорошо выраженном на юге Дальнего Востока [14, 16], и прилегающих территориях Китая [15].

В перекрывающих суглинке и песке, образованных во время сильных наводнений, концентрация створок составляет 18 тыс./г, преобладают почвенные виды (89.4%). Среди аллохтонных диатомей найдены *Aulacoseira granulata*, *Epithemia adnata*, *Ulnaria ulna*, болотные *Chamaepinnularia hassiaca*, *Stauroneis thermicola* и др.

Выше расположена конструкция вала. В основании вала в прослое суглинка встречено 43 таксона диатомей, концентрация створок достигает 100 тыс./г. В составе диатомей доминируют *Hantzschia amphioxys* и *Pinnularia borealis*. Среди аллохтонных диатомей (59.9%) ведущее положение занимают виды обрастания (30.3%), доминирует *Staurosira venter*, присутствуют *Staurosira subsalina*, *Staurosirella pinnata*, населяющие преимущественно озера с водной растительностью, доля планктонных 8%, а болотных видов 5.7%. Состав диатомей свидетельствует, что суглинистый грунт брали с поймы.

Палеорастительность. Все пробы мало насыщены пылью и спорами, обнаружено 43 таксона. В целом преобладает пыльца трав, что говорит о развитии открытых пространств (рис. 5). В культурных слоях в небольшом количестве встречена пыльца кедра корейского, граба, дуба, довольно много пыльцы березы и лещины. С поймы переносилась пыльца ольхи. В группе трав преобладает пыльца полыни, маревых, в отдельных пробах — злаков. В небольших количествах встречена пыльца сложноцветных, соссуреи, василистника. Пыльца гречишных, кровохлебки, осок, предпочитающих увлажненные участки, единична. Встречены споры папоротников, плаунов, плаунка и сфагновых мхов. В средние века, как и в настоящий условиях, были широко развиты остепненные редколесья с дубом монгольским и березой даурской, дубово-лещино-леспедецевые заросли и злаково-разнотравные луга с фрагментами степной растительности. Из растений, которые могли расти в районе поселения, найдена пыльца яблони и смородины. Из хвойных встречена также пыльца сосны густоцветковой и представителей семейства Cupressaceae (можжевельник, микробиота), возможно, они были высажены вблизи административных и культурно-значимых построек (например, храмов). Антропогенную природу, вероятно, имеет пыльца цикориевых, крапивы, лапчатки. Найдена спора *Anthoceros punctatus*, который произрастает на нарушенной почве около дорог, в канавах и на пашне. Из зерновых культур встречена пыльца гречихи посевной, вероятно, выращивали бобовые и капусту. Из непыльцевых палиноморф обнаружены споры патогенов растений (*Asco-*

Фитолиты в культурном слое и почве представлены несколькими морфотипами. Преобладают полилопастные трапециевидные и двуллопастные частицы, характерные для луговых злаков. В меньшем количестве представлены трапециевидные короткие частицы и усеченные короткие частицы, характерные для злаков, являющихся индикаторами сообществ сухих местообитаний [18]. Встречаются зубчатые, реже перфорированные палочки – фитолиты длинных эпидермальных клеток злаков. Крестообразная короткая частица, встреченная в культурном слое 2, могла принадлежать маису [19]. У культурного проса одной из распространенных форм также являются кресты, образующиеся в колосковых чешуях. Есть и двуллопастные частицы, сходные

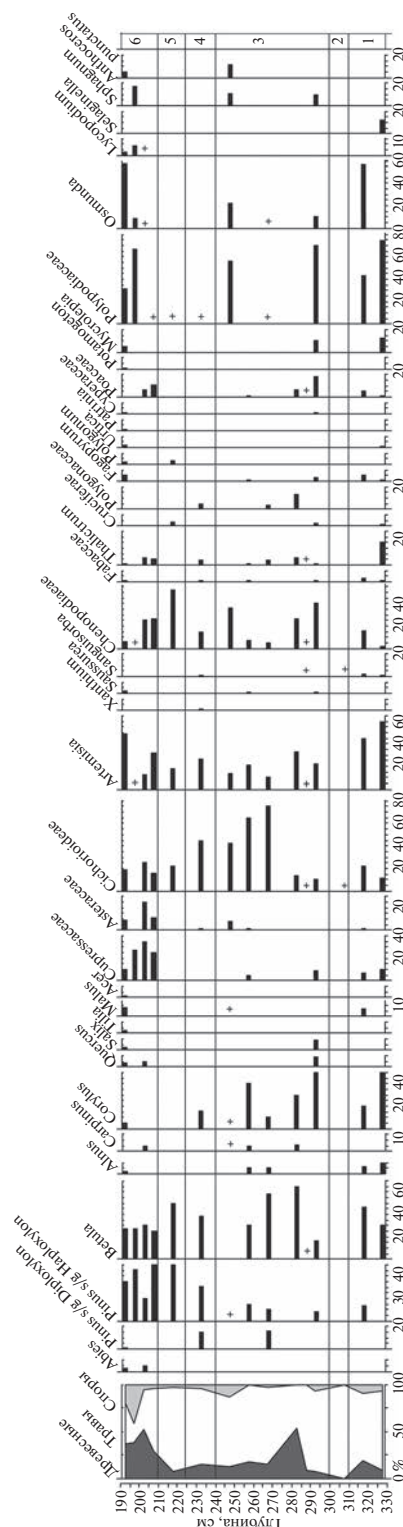


Рис. 5. Спорово-пыльцевая диаграмма для отложений разреза 1221, Южно-Уссурийское городище. 1 — культурный слой 2; 2 — отложения наводнения; 3 — культурный слой 1; 4, 5 — отложения наводнений; 6 — палеопочва.

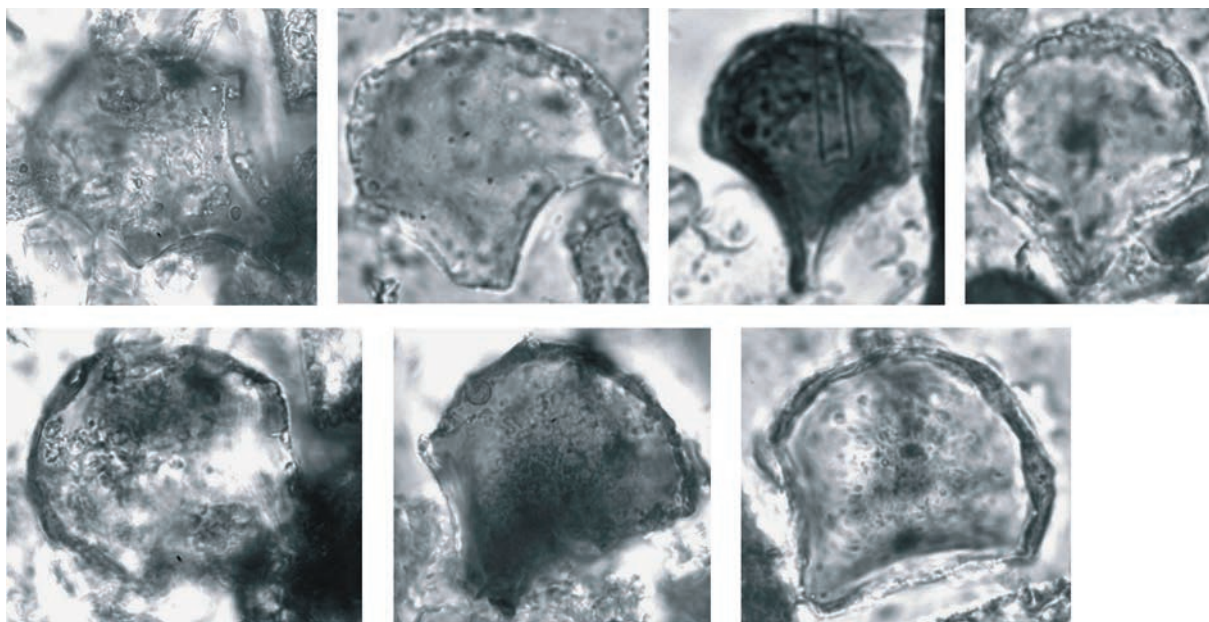


Рис. 6. Фотографии фитоцитов из буллиформных клеток риса (от 42×29.5 до 63×59 мкм), найденные в палеопочве, Южно-Уссурийское городище.

по морфологии с встречающимися в листьях проса [18]. Встречены палочки с волнистой поверхностью, а также фитоциты дендритной формы, которые могли принадлежать возделываемым зерновым культурам, типичные для пшеницы и ячменя [6, 19]. В культурном слое найдены буллиформные фитоциты тростника, который мог использоваться для хозяйственных целей (изготовление циновок, крыш и т.п.).

В погребенной почве обнаружены фитоциты из буллиформных клеток в листьях (рис. 6), расположенных на верхней поверхности и помогающих регулировать потерю воды. Морфология их сходна с буллиформными фитоцитами, обнаруженными на древних рисовых полях в Китае [2], которые являются главным диагностическим признаком возделывания риса в голоцене [19]. Размер обнаруженных нами фитоцитов составляет от 42×29.5 до 63×59 мкм, что характерно для окультуренного риса [19]. Поверхность фитоцитов эродирована, но можно видеть, что количество чешуевидных выступов (fish-scale decoration) по наружной окружности более 9, что подтверждает его культурное происхождение. Здесь же найдены фитоциты из волосковых клеток, образующиеся в листьях, характерные для многих злаков.

Природные условия культивирования риса в средние века. Палеогеографические условия в X–XI вв. определялись потеплением, которое имело глобальный характер. В северном полушарии в умеренных широтах среднегодовая температура превышала современные значения на 0.5 – 1°C . Это потепление было хорошо выражено на юге Даль-

него Востока [16]. В конце IX века (~ 875 г. н.э.) закончился период длительных засух, что фиксируется в развитии палеоозера Шуфанского плато, расположенного в 50 км от Южно-Уссурийского городища [14]. Материалы по изучению разрезов в Старореченском городище показывают, что частые наводнения стали происходить во время заселения долины р. Раздольной бохайскими земледельцами [13]. Сумма годовых осадков была на 100 мм выше современной [16], что связано с усилением интенсивности летнего муссона [15] и активизацией циклогенеза. Строение изученных разрезов Южно-Уссурийского городища и данные диатомового анализа также свидетельствуют, что увеличилась увлажненность, и во второй половине X вв. наводнения были частыми. Гидроклиматические условия малого оптимума голоцена были даже более благоприятными для выращивания риса, чем в середине XIX века, когда его начали выращивать в Приморье корейские переселенцы, и в настоящее время.

Небольшое поле для выращивания риса было заложено около палеорула р. Комаровка и недалеко от палеорула р. Раздольная во второй половине X–начале XI в. Скорее всего, здесь сохранились небольшие поселения, оставшиеся после разгрома государства Бохай, или возникло поселение чжурчженей до образования государства Цзинь. Поле имело удачное месторасположение на участке южной экспозиции. Причиной прекращения использования поля могло быть не только наводнение, но изменение климатических условий. На Шуфанском плато выделяется крат-

современный сигнал снижения увлажнения (1030–1110 гг. н.э.), что совпадает с одной из холодных аномалий в Китае [20] и минимумом Оор-та, но сильные наводнения были.

ВЫВОДЫ

На юге Приморского края на территории Южно-Уссурийского городища обнаружены палео-географические свидетельства выращивания риса во второй половине X–XI вв. до постройки крепости. Главными аргументами являются находки в разрезе, вскрытом под валом: 1) слоя плодородной почвы, специально перенесенной из речной долины из разновозрастных почвенных профилей; 2) периодическое затопление поля водой, о чем свидетельствует сочетание диатомей разных экологических предпочтений и развитие видов, характерных для застойных условий; 3) находки булiformных фитолитов риса. Поле существовало непродолжительный период, было погребено во время крупного наводнения. Возобновлению выращивания препятствовало небольшое похолодание, сопровождавшееся продолжительными засухами и последовавшее за этим строительство крепости. В культурном слое и почве была обнаружена криптотефра В-Тм влк. Байтоушань, впервые найденная в археологической стоянке в Приморье, что позволило уточнить возрастную привязку культивирования риса и культурных слоев, расположенных под крепостным валом Южно-Уссурийского городища.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Т.В. Корнюшен-ко, выполнившей спорово-пыльцевой анализ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках государственных заданий ТИГ ДВО РАН № 122020900184-5 и ИИАЭ ДВО РАН № 121022500181-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller D.Q. Pathways to Asian Civilizations: Tracing the Origins and Spread of Rice and Rice Cultures // *Rice*. 2011. V. 4. P. 78–92.
<https://doi.org/10.1007/s12284-011-9078-7>
2. Huan X., Lu H., Zhang J., Wang C. Phytolith assemblage analysis for the identification of rice paddy // *Scientific Report*. 2018. V. 8. P. 10932.
3. Пантюхина И.Е., Вострецов Ю.Е. Первые земледельцы Приморья: реконструкция земледелия и собирательства по данным анализа крахмала / Евразия в энеолите – раннем средневековье (инновации, контакты, трансляции идей и технологий). Санкт-Петербург: ИИМК РАН, 2022. С. 75–77.
4. Пискарева Я.Е., Сергушева Е.А., Дорофеева Н.А., Лящевская М.С., Шарый-оол М.О. Хозяйство раннесредневекового населения приморья (по материалам мохэской археологической культуры) // *Вестник археологии, антропологии и этнографии*. 2019. № 1 (44). С. 25–36.
5. Артемьева Н.Г., Болдин В.И. Земледелие и животноводство чжурчжэней Приморья в XII–XIII вв. (по письменным и археологическим источникам) // *Российская археология*. 2015. № 3. С. 79–93.
6. Сергушева Е.А., Рябогина Н.Е., Лящевская М.С., Гольева А.А. Аргументация земледелия на археологических памятниках Приамурья и Приморья: результаты применения палеоботанических методик // *Вестник ТГУ*. 2016. № 402. С. 99–108.
<https://doi.org/10.17223/15617793/402/14>
7. Воробьев М.В. Культура чжурчжэней и государства Цзинь (X в. – 1234 г.). М.: Наука, 1983. 367 с.
8. Шавкунов Э.В. Культура чжурчжэней-удиге XII–XIII вв. и проблема происхождения тунгусских народов Дальнего Востока. М.: Наука, 1990. 284 с.
9. Сухомиров Г.И. Рисоводство на Дальнем Востоке России: развитие, проблемы, перспективы // *Регионалистика*. 2018. Т. 5. № 5. С. 45–57.
<https://doi.org/10.14530/reg.2018.5.45>
10. Артемьева Н.Г. О датировке Южно-Уссурийского городища // *Вестник ДВО*. 2008. № 2. С. 95–106.
11. Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А., Гребенникова Т.А., Мохова Л.М., Арсланов Х.А., Максимов Ф.Е., Петров А.Ю. Пепел В-Тм катастрофического извержения вулкана Байтоушань в континентальных отложениях Приморья, как временной маркер малого оптимума голоцена // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 494. № 2. С. 29–37.
<https://doi.org/10.31857/S268673972010014X>
12. Забелина Н.Н. К исторической топографии г. Уссурийска // *Вопросы географии Дальнего Востока*. Хабаровск, 1960. Сб. 4. С. 374–390.
13. Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А., Гребенникова Т.А., Корнюшенко Т.В., Ганзей К.С., Кудрявцева Е.П., Гридасова И.В., Ключев Н.А., Проконец С.Д. Соотношение природных и антропогенных факторов в становлении ландшафтов бассейна реки Раздольная, Приморье // *Известия РАН. Серия географическая*. 2020. Т. 84. № 2. С. 246–258.
<https://doi.org/10.31857/S2587556620020119>
14. Razjigaeva N.G., Ganzey L.A., Grebennikova T.A., Mokhova L.M., Kopoteva T.A., Kudryavtseva E.P., Belyanin P.S., Panichev A.M., Arslanov Kh.A., Maksimov F.E., Petrov A.Yu., Sudin V.V., Klimin M.A., Korniyushenko T.V. Holocene mountain landscape development and monsoon variation in the southernmost Russian Far East // *Boreas*. 2021. V. 50. P. 1043–1058.
<https://doi.org/10.1111/bor.1254>
15. Chen R., Shen J., Li C., Zhang E., Sun W., Ji M. Mid- to late-Holocene East Asian summer monsoon variability recorded in lacustrine sediments from Jingpo Lake, Northeastern China // *Holocene*. 2015. V. 25. P. 454–468.
16. Короткий А.М., Гребенникова Т.А., Пушкар В.С., Разжигаева Н.Г., Волков В.Г., Ганзей Л.А., Мохова Л.М., Базарова В.Б., Макарова Т.Р. Климатические сме-

- ны на территории юга Дальнего Востока в позднем плейстоцене-голоцене // Вестник ДВО РАН. 1997. № 3. С. 121–143.
17. Razzhigaeva N., Ganzey L., Korniyushenko T., Grebennikova T., Kudryavtseva E., Piskareva Y., Prokopets S. Environmental changes and human impacts on landscapes near Steklyanukha-2 fortress in Russia from the Early Iron Age to modern times // Chinese Geographical Science. 2023. V. 33. № 1. P. 69–84. <https://doi.org/10.1007/s11769-023-1326-4>
 18. Силантьева М.М., Сперанская Н.Ю., Гальцова Т.В. Разнообразие фитоцитов видов р. *Setaria* на юге Западной Сибири // Известия АГУ. 2013. № 3–2 (79). С. 99–102.
 19. Ball T., Chandler-Ezell K., Dickau R., Duncan N., Hart T.C., Iriarte T., Lentfer C., Logan A., Lu H., Madella M., Pearsall D.M., Piperno D.R., Rosen A.M., Vrydaghs L., Weisskopf A., Zhang J. Phytoliths as a tool for investigations of agricultural origins and dispersals around the world // Journal of Archaeological Science. 2016. V. 68. P. 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.08.010>
 20. Yang B., Braeuning A., Johnson K.R., Yafeng S. General characteristics of temperature variation in China during the last two millennia // Geophysical Research Letters. 2002. V. 29. P. 381–384. <https://doi.org/10.1029/2001GL014485>

EVIDENCE OF RICE CULTIVATION IN THE PRIMORYE IN MIDDLE AGE

N. G. Razzhigaeva^{a, #}, L. A. Ganzey^a, T. A. Grebennikova^a, S. D. Prokopets^b,
O. L. Moreva^c, and D. M. Poperechny^c

^aPacific Geographical Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

^bInstitute of History, Archaeology, and Ethnography of the Peoples of the Far East of the Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

^cLLC Research and Production Center for Historical and Cultural Expertise, Vladivostok, Russian Federation

[#]E-mail: nadyar@tigdvo.ru

Presented by Academician of the RAS P.Ya. Baklanov August 4, 2023

The layer of displaced paleosol was found in a section under a rampart in the South Ussuriysk Fortress, that was presumably used for rice farming. The paleosol was periodically flooded, as evidenced by the presence of diatoms of different ecologies. Buliform rice phytoliths were found in the paleosol. A series of radiocarbon dates was obtained, that made it possible to restore the chronology of events. Finding of cryptotephra B-Tm of the Baitoushan (946/947 CE) made it possible to determine that the rice field existed in the period between the middle of the 10th century and the construction of the fortress at the beginning of the 12th century. The soil was transferred from the floodplain where soil profiles formed in the Middle-Late Holocene under drier conditions than in the Middle Ages. The moisture increase in the Medieval Warm Period was favorable for the development of agriculture, including rice cultivation. The deposits formed during severe floods overlapped both the cultural layers and the paleosol of the rice field. Perhaps this was one of the reasons for cessation of rice cultivation along with climate change towards cooling and a decrease in precipitation.

Keywords: South-Ussury Fortress, paleosol, phytoliths, cultural plants, natural environment, floods, cryptotephra B-Tm of Baitoushan Volcano, Southern Far East

УДК 628.81

ПРОГНОЗ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОМБИНАТА НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ СБАЛАНСИРОВАННОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ

© 2023 г. А. В. Соколов^{1,*}, Н. А. Гашкина¹, член-корреспондент РАН Т. И. Моисеенко¹

Поступило 19.07.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

В статье рассматривается моделирование динамики концентрации никеля в почвах, воде и донных отложениях озер, вызванное выбросами в атмосферу комбината Печенганикель (Кольский полуостров) в течение всего периода его функционирования. Используется технология сбалансированной идентификации, которая позволяет на основе математического описания разнородных геохимических процессов, протекающих в экосистемах, объединить разнородные экспериментальные данные и построить компьютерную модель с оптимальным балансом сложности и близости к данным. Приводятся и обсуждаются результаты, в том числе оценки ретроспективного состояния моделируемых объектов и прогноз их динамики до 2030 г. По модельным расчетам интенсивность накопления Ni в почве составляла 2.4 и в 2 раза больше в донных отложениях в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнутся снижение накопления Ni в донных отложениях и медленное выщелачивание Ni из почвы с интенсивностью 0.2 мг/м²год.

Ключевые слова: трансформация загрязнений, никель, субарктические водные и наземные экосистемы, сбалансированная идентификация, прогнозирование

DOI: 10.31857/S2686739723601667, **EDN:** TYUZWA

Стремительный рост численности населения на планете, экстенсивное вовлечение в эксплуатацию минерально-сырьевых ресурсов драматическим образом сказались на состоянии окружающей среды и привели к ряду серьезных экологических проблем. Наиболее сложной задачей является определение конечных целей восстановления с учетом пролонгированного влияния накопленного загрязнения и сопутствующих биогеохимических процессов на фоне происходящих климатических изменений. Практика экологического восстановления должна быть основана на законах фундаментальной науки – изучении многофункциональности и многообразия процессов, развивающихся в период восстановления [1]. Необходимо в первую очередь исследовать, как долго природные среды будут освобождаться от загрязнения с учетом длительного периода их накопления.

Функционирование медно-никелевых плавильных производств на Кольском Севере России привело к значительному загрязнению окружающей среды никелем, медью, кадмием и другими металлами. Диоксид серы и большая группа тяжелых металлов присутствовали в составе дымовых выбросов. Доказано, что тяжелые металлы, поступившие в окружающую среду и содержащиеся в воде, обладают высокой опасностью, как для животных, так и человека [2]. Экономический кризис 1990-х и последующая модернизация технологий привели к снижению потока тяжелых металлов в окружающую среду. В 2020 г. плавильные производства комбината “Печенганикель” остановили свою работу. Опыт Канады подтверждает [3], что значительное уменьшение выбросов в атмосферу (с 1970-х годов) не приводит к быстрому очищению почв от загрязнения тяжелыми металлами, поскольку проявляются вторичные эффекты перераспределения загрязнения в окружающей среде.

В представленной работе были рассмотрены малые озера в зоне распространения металлов с дымовыми выбросами, которые отражают антропогенное загрязнение. В основу модели легли данные, характеризующие поведение элементов

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alexander.v.sokolov@gmail.com

(в нашем случае никеля (Ni)) в системе “водосбор–водоем”. Исследования были начаты в 1990–1995 гг. в рамках крупного проекта “Survey lakes” [4]. В этот период в проект были включены и работы на Кольском Севере России [5]. В объективе исследований и соответственно моделирования находились озера аэротехногенного загрязнения, не испытывающие каких-либо стоков.

Математическое моделирование последствий атмосферных загрязнений Кольского полуострова осуществляется несколько десятилетий. Для моделирования выпадения используются модели двух типов: модели, основанные на знаниях и модели, основанные на данных. В моделях первого типа используются сложные модели атмосферного переноса, а экспериментальные данные играют второстепенную роль (результаты применения таких моделей можно найти в [6]. Для их применения, помимо описания динамики атмосферы, необходимо задать значительное количество специальных коэффициентов, определяющих источники выбросов, многие из которых неизвестны. В моделях второго типа используются относительно простые модели выпадения, однако они строятся на основе большого объема специально собранных данных.

Разрабатываемая модель требует особых подходов и совсем иных исходных данных в отличие от вышеприведенных работ. Метод построения моделей сочетает преимущества обоих подходов — мы используем значительный объем разнородных (экспериментальных) данных и для него выбираем модель соответствующей сложности, содержащую (в виде различных уравнений и неравенств) современные знания о функционировании объекта исследования.

Целью работы являлась разработка модели “отклика” малых озер в зоне аэротехногенного загрязнения и не испытывающих никаких воздействий сточных вод, учитывающей геохимические процессы миграции элементов — от выпадений на водосборе, накопления и вымывания из почвы, осаждение в донных отложениях (ДО) и до удаления с естественным стоком из озера. Дать ретроспективные и прогнозные оценки выпадению металлов из загрязненной атмосферы по данным моделирования, последующего самоочищения водных систем после сокращения выпадений (на примере одного из основных загрязняющих элементов — Ni).

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Методологической основой исследования является математическое моделирование, которое на основе объединения существующих знаний о

природных процессах и разнородного экспериментального материала, позволяет сделать выводы о прошлом, настоящем и будущем изучаемого объекта — природной среды в районе воздействия атмосферных выбросов комбината “Печенганикель”. Для этого используется технология сбалансированной идентификации. В качестве временного интервала моделирования предлагается выбрать диапазон с 1946 по 2030 г. Данные по выбросам имеются лишь с 1975 г., а интенсивное исследование последствий загрязнения (и, соответственно, поступление экспериментального материала) началось лишь в 90-х годах прошлого века.

До последнего времени построить по разнородным экспериментальным данным нелинейную распределенную модель динамики нескольких показателей было затруднительно. Появившееся специальное программное обеспечение и доступность мощных вычислительных ресурсов (кластеров) позволили создать технологию для решения задач такой сложности — технологию сбалансированной идентификации [7, 8]. Технология успешно использовалась при решении обратных задач в различных научных областях (механика, физика плазмы, теплопроводность, биология, физиология растений, эпидемиология, метеорология, перенос атмосферных загрязнений и др. [8]).

Использованные данные. В основу модели легли современные представления о функционировании экосистемы водосбора, включая озеро, и многочисленные натурные и экспериментальные данные. Были учтены систематические (с 1990 г. по 2018 г. с интервалом 4–5 лет) данные по состоянию 25 озер вокруг комбината (рис. 1). В процессе выполнения работы были привлечены опубликованные данные по атмосферным выбросам, выпадению, состоянию почв и ДО. Следует отметить, что используемые источники данных являются результатом различных исследований и проектов, слабо связанных между собой.

В результате анализа научной литературы по последствиям выбросов загрязняющих веществ в исследуемом регионе удалось собрать экспериментальные данные, связанные со всеми компонентами модели. Кратко перечислим используемые источники и обозначим их роль в построении модели.

Атмосферные выбросы загрязнений. Для вычисления выпадений Ni необходимы оценки выбросов: до 1997 г. данные взяты из [9], после — из формы № 2-тп (воздух).

Розы ветров. Для расчета переноса атмосферных загрязнений необходимо знать розы ветров для двух источников загрязнений в поселке городского типа Никель и г. Заполярный (<https://world-weather.ru/archive/russia/nikel/>, <https://world-weather.ru/archive/russia/zapolyarny/>).

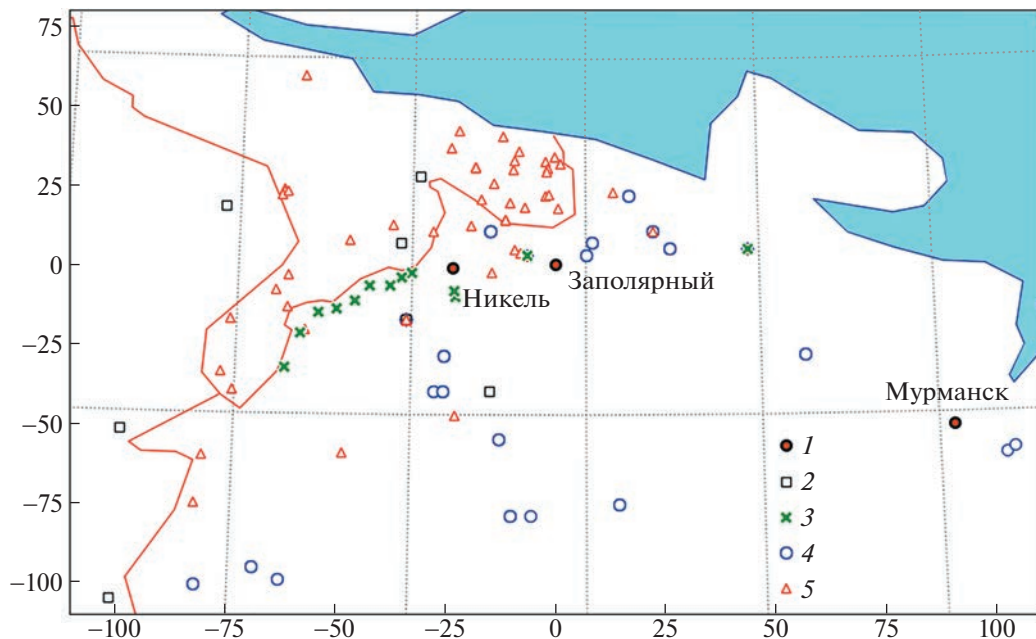


Рис. 1. Точки проведения исследований — 84 водосбора в зоне моделирования (влияния атмосферных выбросов комбината): 1 — источники выбросов, 2 — выпадения, 3 — почва, 4 — озера, 5 — донные отложения.

Выпадение (годовое поступление) — текущий (на данный момент) показатель выпадения. Имеется 8 точек за 2005 г. из отчета [10].

Почва — интегральный показатель выпадения, суммирует выпадения до момента проведения измерений. В работе используются данные по концентрации Ni: 4 точки за 2000 г. [11], 14 точек за 2014 г. [12] и 3 колонки, полученные нами в 2018 г. Фоновые значения берутся из нижнего горизонта.

Озера. Концентрации различных элементов (1990–2018) — быстрый (подвижный) показатель выпадения. Используются также площади водосбора и исследуемого озера. Это данные являются основой данного исследования (около 500 записей по озерам и времени), они собирались более двух десятилетий по единой методической схеме. Более подробное описание можно найти в [13, 14]. На данном этапе моделирования были выбраны 25 озер, которые попали в регион моделирования и для которых имеется много измерений в различные моменты времени (что существенно для описания временной динамики).

Поступление в донные отложения. Есть 2 точки по скорости аккумуляции осадков [15]: одна для 1956, 1976, 1986 г., другая для 1971 и 1986 г.

Донные отложения — интегральный показатель выпадения, слои с привязкой к временным интервалам, отражают выпадения за эти периоды. Имеются концентрации в верхнем слое — 50 озер для 1992 г. из [6]. Используются оценки скорости седиментации из [15]. Две колонки с датировкой из [16]. В исследование добавлены также новые

данные, полученные нами в 2018 г. для двух колонок ДО с датировкой.

На карте (рис. 1) приведены данные, связанные с последствиями атмосферных загрязнений комбината. Они используются для идентификации модели. Для моделирования предлагается выбрать регион с центром в г. Заполярный (именно здесь находится начало координат). В регионе находятся два источника атмосферных выбросов Ni: поселок городского типа Никель (металлургия) и г. Заполярный (горно-обогатительный комбинат). Всего рассматривается 84 водосбора. Суммарная площадь бассейнов — 2181 км². Суммарная площадь озер — 150 км².

Описание модели трансформации атмосферных загрязнений. Рассмотрим балансовую модель трансформации атмосферных выбросов Ni в почве, воде и ДО. Единицей моделирования является озеро с соответствующим водосбором (почвой). Модель описывает 2 источника выбросов и 84 (не взаимодействующих между собой) водосбора.

Каждый водосбор разбивается на две части: суша (площадь SQ_S) и озеро (площадь SQ_W). Начальный момент моделирования — 1946 г. Используемые обозначения расшифровываются в табл. 1.

1. Выпадение загрязняющих веществ от каждого источника. Предполагается мультипликативное представление функции.

Для источника в г. Никель (N):

$$D_N(t, \varphi_N, r_N) = P_N(t) \cdot R_N(r_N) \cdot FI_N(\varphi_N),$$

Таблица 1. Сокращения и единицы измерения

Сокращения	Расшифровка	Ед. изм.
t	Время	год
r	Расстояние от источника загрязнения до точки выпадения	км
φ	Угол направления от источника загрязнения до точки выпадения	град
$P(t)$	Мощность источника	т/год
$R(r)$	Зависимость интенсивности выпадения от r	1/м ²
$Fi(\varphi)$	Зависимость интенсивности выпадения от φ	—
D	Интенсивность выпадения (на единицу площади в единицу времени)	мг/м ² /год
$Dsol$	Интенсивность выпадения растворимой формы загрязнителя	мг/м ² /год
$Dinsol$	Интенсивность выпадения нерастворимой формы загрязнителя	мг/м ² /год
sol	Доля растворимой формы	—
$insol$	Доля нерастворимой формы	—
$S(t)$	Запас загрязнителя в почве в момент времени t	мг/м ²
$Snow$	Часть года со снежным покровом	—
$leach$	Выщелачивание: переход из нерастворимой в растворимую (результатом идентификации является $leach = 0.001$)	1/год
S_{fon}	Фоновые значения запасов	мг/м ²
$W(t)$	Концентрация загрязнителя в воде озера в момент времени t	мг/м ³
SQ_S	Площадь суши	м ²
SQ_W	Площадь озера	м ²
$precip$	Осадки	м/год
H	Условная глубина озера. Определяет интенсивность водообмена (результатом идентификации является $H = 1.2$)	м
$B(t)$	Ежегодное поступление загрязнителя в донные отложения в момент времени t Запас загрязнителя в слое t	мг/м ² год
B_{fon}	Фоновое ежегодное поступление загрязнителя в донные отложения	мг/м ² год

где r_N — расстояние от источника до водосбора и φ_N — соответствующее направление (полярные координаты).

Аналогично для источника в г. Заполярный:

$$D_Z(t, \varphi_Z, r_Z) = P_Z(t) \cdot R_Z(r_Z) \cdot FI_Z(\varphi_Z).$$

2. Для каждого водосбора выпадение загрязняющих веществ (в растворимой и нерастворимой форме) от двух источников суммируется:

$$Dsol(t) = D_N(t, \varphi_N, r_N) \cdot sol(r_N) + D_Z(t, \varphi_Z, r_Z) \cdot sol(r_Z)$$

$$Dunsol(t) = D_N(t, \varphi_N, r_N) \cdot unsol(r_N) + D_Z(t, \varphi_Z, r_Z) \cdot unsol(r_Z).$$

3. Динамика запасов (содержания) загрязнения в почве:

$$dS/dt = Dunsol(t) \cdot (1 - Snow) - leach \cdot S(t)$$

$$S(0) = S_{fon}.$$

Предполагается, что в начальный момент запасы в почве соответствуют фоновым значениям,

что в почве остаются только нерастворимые формы, выпавшие в бесснежный период, что процесс выщелачивания переводит Ni в растворимую форму, которая выносятся из почвы в воду.

4. Динамика содержания (концентрации) загрязнения в воде озера

$$\begin{aligned} dW/dt = \\ = (Dsol(t) + leach \cdot S(t) \cdot SQ_S / (SQ_W + SQ_S) - \\ - precip \cdot W) / (H + precip). \end{aligned}$$

Предполагается, что все растворимые формы попадают в озеро вместе со всеми осадками ($precip = 0.40$ м/год), что все растворимые формы, образовавшиеся в почве в результате выщелачивания, добавляются в воду озера.

5. Донные отложения (по слоям):

$$B(t) = Dinsol(t) \cdot (1 + SQ_S / SQ_W) \cdot Snow + B_{fon}.$$

Предполагается, что слой ДО формируется из нерастворимых форм, попадающих непосредственно на поверхность озера, из нерастворимых

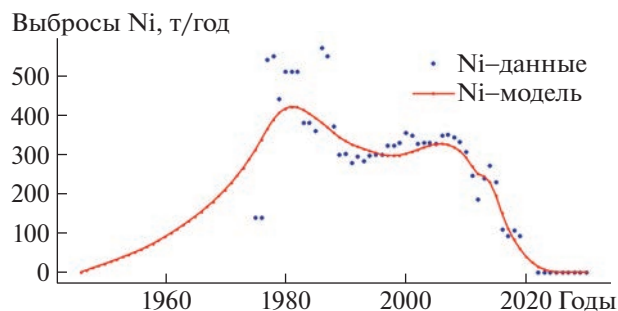


Рис. 2. Данные и результаты моделирования динамики атмосферных выбросов.

форм, попадающих непосредственно на сушу в зимний период (и попавших в озеро в половодье) и из фоновое значения, отражающее доиндустриальные процессы выветривания коренных пород и выщелачивания почв.

Модель содержит множество неизвестных функций, которые необходимо определить (идентифицировать) так, чтобы обеспечить баланс между близостью траектории модели к данным и сложностью модели. Для этого и используется технология сбалансированной идентификации. В настоящий момент доступна программная реализация технологии (<https://github.com/dist-comp/SvF>). Критерий идентификации и операторы, связывающие переменные модели с измерениями, здесь не приводятся. Эту информацию можно найти по ссылке <https://github.com/dist-comp/SvF/UseCases/4-Lakes>, где находится полная версия модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Приведем некоторые полученные результаты моделирования состояния водосборов, находящихся в зоне действия атмосферных выбросов комбината “Печенганикель”, на временном интервале 1946–2030 гг. Реальные данные имеются до 2019 г. (выбросы) — можно считать, что прогноз осуществляется с 2019 г. Основным предположением прогноза является полное прекращение атмосферных выбросов комбината с 2022 г.

Выбросы Ni. Исходные данные и результаты моделирования динамики атмосферных выбросов приводятся на рис. 2. Модельная кривая до 1975 г. — ретроспективные оценки выбросов. Данные с 2022 по 2030 г. — прогноз нулевых выбросов. Значения в первых двух точках оценочные и, по-видимому, сильно занижены.

Поступление и накопление Ni. Распределение выпадения Ni по составляющим: почва (суша), вода (озера) и ДО для среднего водосбора приведено на рис. 3 а. Около 40% ежегодного выпадения Ni поступает в ДО и приблизительно по 30% — в воду и в почву. Здесь и далее под средним водосбором будем подразумевать среднее по 84 водосборам, взвешенное по площади.

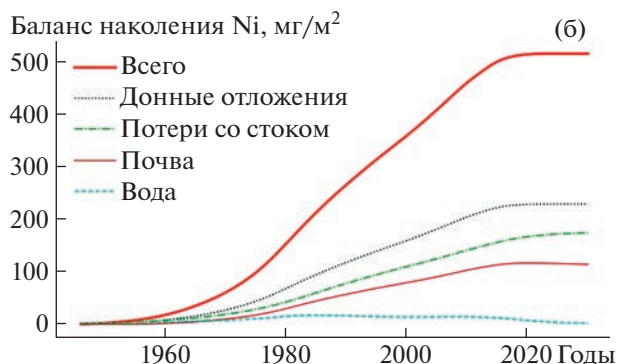
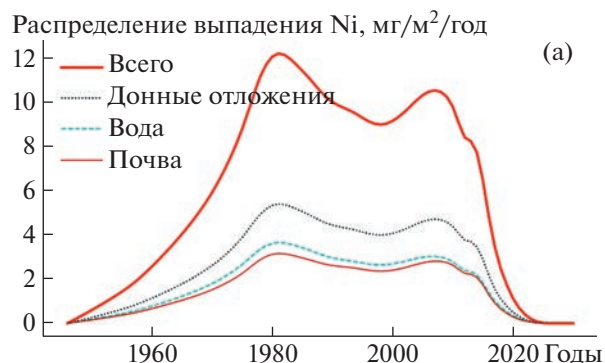


Рис. 3. (а) Распределение выпадения Ni. (б) Баланс накопления Ni.

Здесь и далее под средним водосбором будем подразумевать среднее по 84 водосборам, взвешенное по площади.

Баланс накопления Ni по составляющим: почва (суша), вода (озера), ДО и потери со стоком для среднего водосбора на рис. 3 б показывает, что около 50% выпавшего Ni накапливается в ДО, 30% уходит со стоком и 20% накапливается в почве. Накоплением в воде можно пренебречь. С 2020-х годов потери со стоком только начинают отражаться на медленном снижении накопления в почве при стабилизации накопления в ДО.

Динамика концентрации Ni в воде и содержания Ni в почве. На рис. 3 а приведена динамика концентрации Ni в воде озер для среднего водосбора. Сравнение кривой на рис. 3 а с исходными данными и результатами моделирования динамики атмосферных выбросов (рис. 2) позволяет сделать вывод, что вода в целом отслеживает динамику ежегодного выпадения Ni и к 2030 г. прогнозируется возвращение к фоновым значениям.

Динамика содержания Ni в почве для среднего водосбора (рис. 3 б) демонстрирует накопление Ni до 2020 г. и затем медленное уменьшение вследствие процесса выщелачивания.

Динамика загрязнений в территориальном разрезе. На рис. 4 приведены результаты моделиро-

вания показателей загрязнения на всем регионе моделирования в различные моменты времени: 1995 г. — начало интенсивных исследований, 2005 г. — второй пик больших выбросов, 2018 г. — последний год интенсивных измерений; 2030 — конец прогноза. При расчетах использовали следующие предположения: начальная (1946 г.) концентрация Ni в воде равна 1 мг/м³, фоновое значение содержания Ni в почве равно 20 мг/кг (сух. веса), отношение площади водосбора к площади озера равно 15 : 1.

Представленные на рис. 4 выпадения Ni отражают максимальные выбросы в 1980-х годах, их увеличение после спада в 1990-х годах (2005 г.), их снижение (2018 г.) и их прекращение после 2021 г. Это качественно соответствует результатам расчетов, полученным ранее (для отдельного года) с помощью более сложных моделей атмосферного переноса [6].

Территориальное накопление Ni в почве расширялось вплоть до 2018 г. (изолиния, близкая к фоновым значениям 25 мг/кг, достигла 50 км и более). Значительное загрязнение почв имеет ярко выраженный локальный характер и ограничивается 10-км зоной. Если сравнивать уровень загрязнения почв в Садбери, Канада (крупнейший в мире комплекс по выплавке никеля и меди), то максимальное накопление 300–1600 мг/кг наблюдалось в 15-км зоне, 120 мг/кг — на расстоянии 40 км, и выходило на фоновые значения 30 мг/кг уже на расстоянии более 90 км от плавильного комплекса [17]. Если реакция на снижение выпадений (2018 г.) и полное их прекращение (2021 г.) не отражается на накоплении Ni в почве, то отклики концентрации Ni в воде вполне ощутимы (рис. 4). Быстрая реакция вод на изменение характера и интенсивности выбросов наблюдалась и в Садбери, Канада: 1) с 1972 г. после закрытия плавильного завода в Конистоне) и строительства трубы высотой 381 м в Копер-Клиффе водные системы начали восстанавливаться без каких-либо дополнительных мер [18], 2) реакция качества вод также зафиксирована в первые несколько лет после ужесточения экологических норматив по выбросам в 1990-х годах [3].

Донные отложения в достаточной степени отражают хронологию интенсивности выпадений Ni. Согласно результатам моделирования (рис. 3), интенсивность накопления Ni в ДО была максимальной (4.5 мг/м²год) в период с первого по второй пик выпадений 1980–2005 гг., тогда как по прогнозу в период 2018–2030 гг. будет составлять лишь 0.2 мг/м²год. По данным одной из колонок, охватывающий весь исследуемый период, ДО оз. Кейноярви, расположенного в 15 км от комбината “Печенганикель”, отражают максимальное содержание 4187 мг/кг Ni в период 2000–2006 гг., фоновое доиндустриальное содержание

31 мг/кг и современное накопление 2545 мг/кг в 2012–2018 гг. (рис. 5). В Канаде донные отложения оз. Дейзи, расположенного в 5 км от плавильного завода в Конистоне, отражают максимальное накопление 4700 мг/кг в 40-е годы прошлого столетия до закрытия завода, тогда как донные отложения озер Сван и Тилтон, расположенных в 13 и 14 км от Копер-Клиффа, показывают максимальное накопление 1400–1800 мг/кг после строительства сверхдлинной трубы [19]. Подробный анализ (с толщиной слоев в 1 мм) колонки ДО оз. Вермиллион, расположенного примерно в 32 км к западу от центра города Садбери, свидетельствует о хорошем соответствии максимумов и минимумов накопления Ni в ДО с количеством его производства до введения экологических норм в 1990-х годах, однако современное накопление 245 мг/кг (2010 г) все еще высоко в сравнении с доиндустриальными концентрациями (39 мг/кг) в 1870-х годах, вероятно, из-за неатмосферного притока Ni с большого по размеру водосбора реки Вермиллион и дренажа хвостохранилищ [20].

Что касается почвы, то биогеохимические процессы здесь замедленны в силу низких температур. В период полярной зимы почва находится в замерзшем состоянии и выпавшие из атмосферы металлы накапливаются в снежном покрове и в период весеннего половодья стекают в реки и озера по замерзшей почве. В период короткого лета Ni, поступивший с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность, задерживается в почвах в период вегетации и прочно закрепляется в их верхнем органогенном слое (до 90%). Например, более 100 лет работы комплекса в Садбери значительно отразилось только накоплением в 5-см органогенном слое почв [17]. Медленное очищение почв объясняется инерционностью происходящих здесь процессов в почвах, что учтено в модели — она так же демонстрирует длительный период очищения почв от загрязнения. По модельным расчетам (рис. 3) интенсивность накопления Ni в почве составляла 2.4 мг/м²год в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнется медленное выщелачивание Ni из почвы с интенсивностью 0.2 мг/м²год. Необходимо отметить, что выщелачивание Ni может сильно зависеть от других загрязнений, в первую очередь от окислов серы.

Поверхностные воды — более лабильный компонент природной системы “водосбор—озеро” и здесь наблюдается более стремительное повышение концентраций Ni в ответ на нарастание выбросов в атмосферу, которое достигло максимума к 1980-м гг. Быстрая реакция вод на снижение выпадений констатировалась и в водных системах в районе Садбери [3, 19]. Возможно, в той или иной степени на поток металлов в озера могут

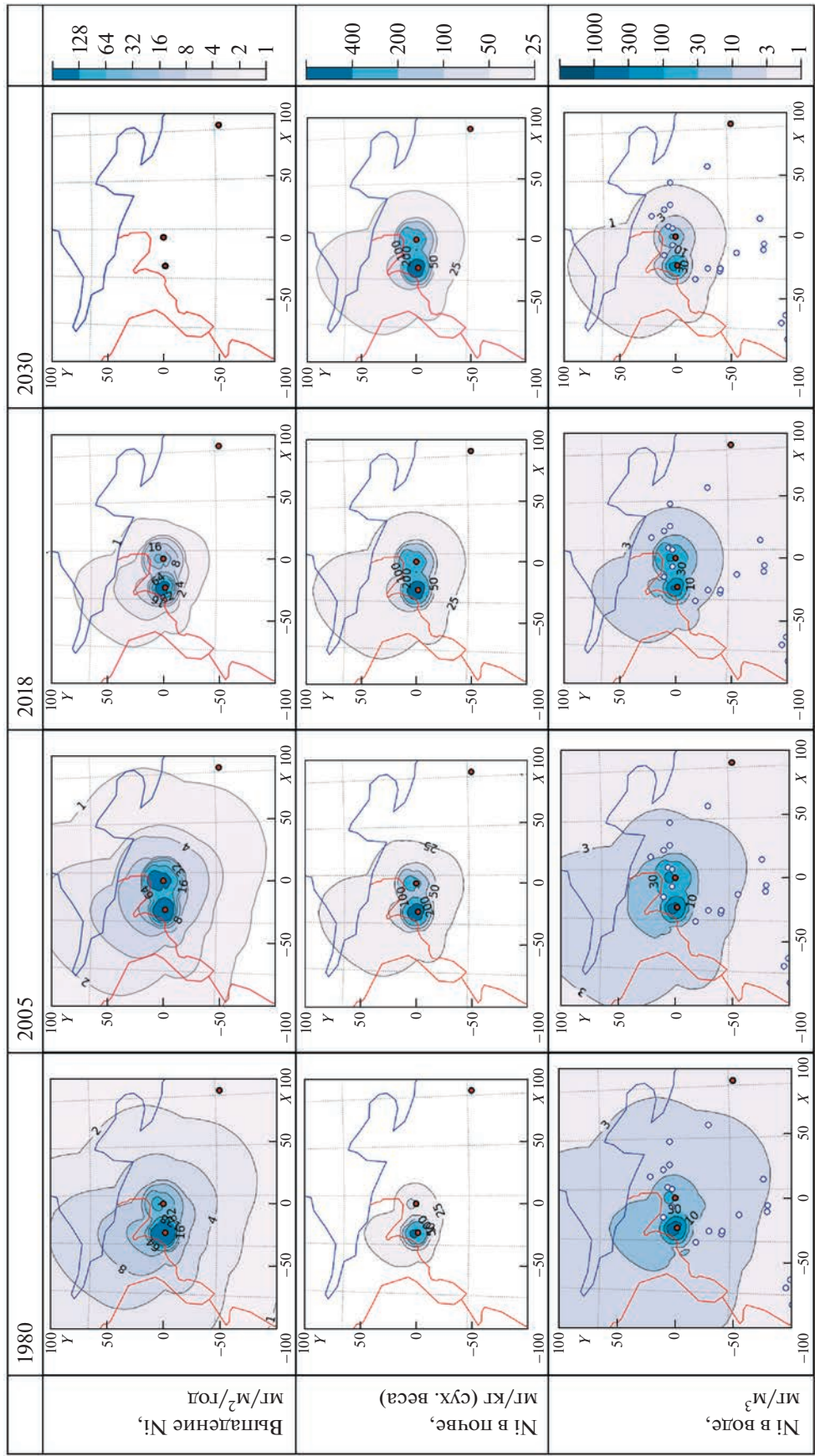


Рис. 4. Динамика загрязнений Ni в территориальном разрезе.

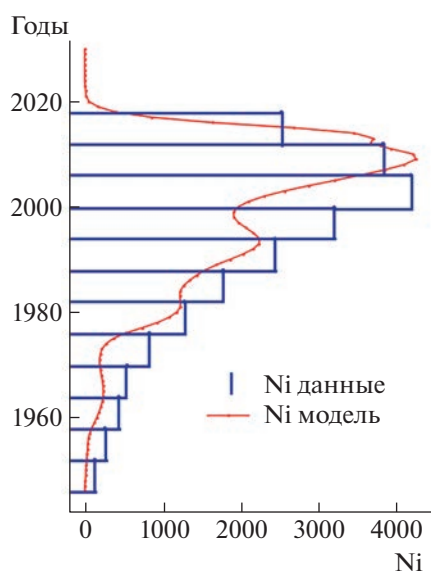


Рис. 5. Колонка донных отложений Ni (мг/кг сух вес) и модельная кривая.

влиять процессы десорбции металлов из почв на водосборах, которые даже в случае отсутствия выпадений, в той или иной степени могут поступать с водосбора. Однако большая часть из них входит в состав органоминеральных комплексов и слабо высвобождается, как показывает опыт исследований озер вокруг плавильни в Садбери. Относительно диффузии из ДО то в малых арктических озерах, питание которых на 70% обеспечено атмосферными выпадениями, воды озер практически сохраняют высокое насыщение придонных горизонтов кислородом, поэтому окислы металлов осаждаются и захораниваются в ДО [16], диффузия металлов из ДО пока мало влияет на концентрацию металлов в толще вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная на основе технологии сбалансированной идентификации модель продемонстрировала эффективность для реконструкции прошлого и прогноза состояния природных сред на водосборе в системе “атмосферные выпадения—почвы—воды суши”. На ее основе было предсказано, что остановка выбросов плавильного цеха комбината “Печенганикель” (которая произошла в декабре 2020 г.) не приведет к быстрому восстановлению и очищению природных сред от Ni, как одного из основных загрязняющих элементов. Наибольшей инерцией к восстановлению обладают почвы. Более быстрый ответ можно ожидать от концентрации Ni в воде — при отсутствии выбросов главным источником поступления будет являться выщелачивание накопленных в почве и ДО загрязнений. По модельным расчетам интен-

сивность накопления Ni в почве и ДО составляла 2.4 и 4.5 мг/м²год в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнется снижение интенсивности накопления Ni в ДО (0.2 мг/м²год) и медленное выщелачивание Ni из почвы (0.2 мг/м²год).

Преимущество представленной модели заключается в том, что она отражает полную картину происходящих процессов: структуру преобразования атмосферного загрязнения на всей исследуемой территории, балансовую оценку миграционных потоков и накопление загрязнения, территориального его распределения и прогноз состояния всех сред экосистемы в будущем.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>. Исследования выполнены в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН № FMUS-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strobl K., Kollmann J., Teixeira L.H. Integrated assessment of ecosystem recovery using a multifunctionality approach // *Ecosphere*. 2019. V. 10. P. e02930.
2. Моисеенко Т.И., Мегорский В.В., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. Влияние загрязнения вод на здоровье населения индустриального региона севера // *Водные ресурсы*. 2010. Т. 37. № 2. С. 194–203.
3. Nriagu J.O., Wong H.K.T., Lawson G., Daniel P. Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada // *Sci. Total Environ*. 1998. V. 223. P. 99–117.
4. Kvaeven B., Ulstein M.J., Skjelkvåle B.L. ICP Waters - An international program for surface water monitoring // *Water Air Soil Pollut*. 2001. V. 130. P. 775–780.
5. Skjelkvåle B.L., Andersen T., Fjeld E., Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T. Heavy Metals in Nordic Lakes; Concentrations, Geographical Patterns and Relation to Critical Limits. *AMBIO*. 2001. V. 30. P. 2–10.
6. Rognerud S., Norton S.A., Dauvalter V. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. NIVA-Report 522/93. Oslo, Norway: NIVA, 1993. 18 p.
7. Соколов А.В., Волошинов В.В. Выбор математической модели: баланс между сложностью и близостью к измерениям // *International Journal of Open Information Technologies*. 2018. V. 6. № 9. P. 33–41.
8. Sokolov A.V., Voloshinov V.V. Model Selection by Balanced Identification: the Interplay of Optimization and Distributed Computing // *Open Comput. Sci*. 2020. V. 10. P. 283–295.

9. *Кашулина Г.М.* Аэротехногенная трансформация почв европейского субарктического региона. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. Ч. 1. 158 с.
10. Current State of Terrestrial Ecosystems in the Joint Norwegian, Russian and Finnish Border Area in Northern Fennoscandia. Working Papers of the Finnish Forest Research Institute 85 (Eds. Derome J., Myking T., Aarrestad P.A.). Helsinki, Finland: Finnish Forest Research Institute, 2008. 98 p.
11. Рассеянные элементы в бореальных лесах. Под ред. Исаева А.С. М.: Наука, 2004. 616 с.
12. *Евдокимова Г.А., Мозгова Н.П., Корнейкова М.В.* Содержание и токсичность тяжелых металлов в почвах зоны воздействия газовой воздушных выбросов комбината “Печенганикель” // Почвоведение 2014. № 5. С. 625–631.
13. *Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Y.* Water Chemistry of Arctic Lakes under Airborne Contamination of Watersheds // Water. 2020. V. 12. P. 1659.
14. *Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И.* Пространственно-временные закономерности изменения химического состава вод озер под влиянием выбросов медно-никелевых производств: прогноз закисления // Геохимия. 2016. № 12. С. 1122–1137.
15. *Norton S.A., Appleby P.G., Dauvalter V., Traaen T.S.* Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment. NIVA-Report 41/1996. Oslo, Norway: NIVA, 1996. 18 p.
16. *Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б.* Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия // Труды КарНЦ РАН 2015. № 9. С. 62–75.
17. *Narendrula R., Nkongolo K.K., Beckett P., Spiers G.* Total and bioavailable metals in two contrasting mining regions (Sudbury in Canada and Lubumbashi in DR-Congo): relation to genetic variation in plant populations // Chem. Ecol. 2013. V. 29. P. 111–127.
18. *Gunn J., Keller W., Negusanti J., Potvin R., Beskett P., Winterhalder K.* Ecosystem recovery after emission reductions: Sudbury, Canada // Water, Air, Soil Pollut. 1995. V. 85. P. 1783–1788.
19. *Tropea A.E., Paterson A.M., Keller W., Smol J.P.* Sudbury sediments revisited: evaluating limnological recovery in a multiple-stressor environment // Water, Air, Soil Pollut. 2010. V. 210. P. 317–333.
20. *Schindler M., Kamber B.S.* High-resolution lake sediment reconstruction of industrial impact in a world-class mining and smelting center, Sudbury, Ontario, Canada // Appl. Geochem. 2013. V. 37. P. 102–116.

PREDICTION OF ENVIRONMENT STATE IMPACT IN AREA OF A COPPER-NICKEL PLANT ON THE BASIS OF BALANCED IDENTIFICATION TECHNOLOGY

A. V. Sokolov^{a, #}, N. A. Gashkina^a, and Corresponding Member of the RAS T. I. Moiseenko^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: alexander.v.sokolov@gmail.com*

The article deals with modeling the dynamics of nickel concentration in soils, water and bottom sediments of lakes, caused by emissions into the atmosphere of the Pechenganickel plant (Kola Peninsula) during the entire period of its operation. The technology of balanced identification is used, which allows, based on a mathematical description of heterogeneous geochemical processes occurring in ecosystems, to combine heterogeneous experimental data and build a computer model with an optimal balance of complexity and closeness to data. The results are presented and discussed, including estimates of the retrospective state of the simulated objects (before the start of intensive studies) and a forecast of their dynamics until 2030. According to model calculations, the intensity of Ni accumulation in soil was 2.4 and 2 times higher in bottom sediments during maximum precipitation periods (1980–2005), while according to the model forecast, after the shutdown of the plant, Ni accumulation in bottom sediments will begin to decrease and Ni will slowly leach from the soil with an intensity of 0.2 mg/m² year.

Keywords: pollution transformation, nickel, subarctic water and terrestrial ecosystems, balanced identification, prediction

УДК 632.122.1:546.47:546.56:546.77(470.32)

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА И РТУТИ В АГРОЭКОСИСТЕМАХ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОГО РАЙОНА РОССИИ

© 2023 г. С. В. Лукин^{1,2,*} (ORCID: 0000-0003-0986-9995)

Представлено академиком РАН В.И. Кирюшиным 19.06.2023 г.

Поступило 19.06.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

В работе проанализированы результаты государственного агроэкологического мониторинга почв, проводимого в юго-западной части лесостепной зоны Центрально-Черноземного района. Было установлено, что в горизонте Апах пахотного чернозема типичного лесостепной зоны ЦЧР среднее валовое содержание As и Hg составляет 4.18 и 0.022 мг/кг соответственно. В материнской породе (С) содержание As в 1.38 раза выше, а Hg — в 2.22 раза ниже, чем в Апах. В агроэкосистемах Белгородской области главным источником поступления As и Hg являются органические удобрения, однако это не представляет опасности для загрязнения почв и растениеводческой продукции. Наиболее высокое среднее содержание As (0.020 мг/кг) было установлено в зерне озимой пшеницы, гороха и семенах подсолнечника, а самое низкое (0.016 мг/кг) — в зерне кукурузы и сои. Самым высоким содержанием Hg характеризуется зерно ячменя (0.006 мг/кг) и озимой пшеницы (0.007 мг/кг), а в сене эспарцета отмечено наиболее низкое содержание этого элемента (0.002 мг/кг). Превышения уровней ПДК As и Hg для продовольственного зерна и МДУ для кормовой продукции в исследованиях не выявлено.

Ключевые слова: кларк, коэффициент биологического поглощения, почва, сельскохозяйственные культуры, чернозем, удобрения, фоновый мониторинг

DOI: 10.31857/S268673972360131X, EDN: HZCOJX

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк и ртуть относятся к классу высокоопасных веществ. Кларки As и Hg в почвах, по оценкам А.П. Виноградова, составляют 5.0 и 0.05 [1], по данным. А Kabata-Pendias — 6.8 и 0.07 мг/кг [2] соответственно.

As и Hg входят в состав пестицидов, которые широко использовались в сельском хозяйстве в прошлом веке. Hg входит в состав этилмеркурхлорида и этилмеркурофосфата, которые являются наиболее распространенными действующими веществами многих фунгицидов, используемых для протравливания семян. As входит в состав мышьяковистого ангидрида, арсената натрия и других соединений, которые используются в не-

которых инсектицидах, фунгицидах и акарицидах. Важным источником загрязнения почв As являются отвалы сульфидных руд. Значимыми источниками поступления этих элементов в биосферу являются газопылевые выбросы различных промышленных предприятий, сжигание органического топлива и твердых бытовых отходов, использование в качестве удобрений осадков сточных вод (ОСВ) [3–5].

Учитывая высокую токсичность As и Hg, их валовое содержание нормируется в почвах многих стран мира [6, 7]. В России для нормирования валового содержания As в почвах разработаны ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) этого элемента, которые в песчаных и супесчаных почвах составляют 2, в кислых тяжелосуглинистых почвах — 5, в нейтральных тяжелосуглинистых почвах — 10 мг/кг. Для нормирования валового содержания Hg в почвах установлен уровень его предельно-допустимой концентрации (ПДК), равный 2.1 мг/кг [8].

Поскольку ПДК Hg выше кларка элемента по А.П. Виноградову в 42 раза, а ОДК As для кислых

¹Центр агрохимической службы “Белгородский”, Белгород, Россия

²Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

*e-mail: serg.lukin2010@yandex.ru

Таблица 1. Содержание органического вещества и величина pH_{H_2O} в почвенном профиле пахотных черноземов типичных

Показатель	Статистические характеристики	Горизонт / глубина, см					
		А пах 0–25	А 26–36	АВ 37–90	Вса 91–111	Всса 112–134	Сса >135
pH_{H_2O}	$\bar{x} \pm t_{0.5} s \bar{x}$	6.6 ± 0.3	6.8 ± 0.3	7.5 ± 0.3	7.9 ± 0.2	8.1 ± 0.2	8.1 ± 0.2
	lim	5.8–7.9	5.9–8.1	6.2–8.1	6.4–8.5	6.9–8.5	6.7–8.5
	V, %	8.7	9.9	7.7	6.5	4.0	4.5
Содержание органического вещества, %	$\bar{x} \pm t_{0.5} s \bar{x}$	5.6 ± 0.2	5.0 ± 0.2	3.5 ± 0.2	2.1 ± 0.3	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	lim	4.6–6.3	3.9–6.1	2.4–4.4	0.8–2.8	0.6–1.7	0.5–1.5
	V, %	7.9	11.6	13.8	25.8	23.2	29.6

тяжелосуглинистых почв соответствует кларку, у ученых и практиков возникает много вопросов по научной обоснованности отечественных нормативов [9]. Для содержания подвижных форм As и Hg в почвах ПДК не разработаны, поэтому в программе агроэкологического мониторинга эти показатели не определяются.

Учитывая высокую токсичность соединений As и Hg для теплокровных, нормируется их содержание в продукции, предназначенной на пищевые цели, и в кормах для сельскохозяйственных животных [10, 11].

Цель работы – провести экологическую оценку содержания мышьяка и ртути в пахотных почвах, удобрениях и растениеводческой продукции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились в юго-западной части лесостепной зоны Центрально-Черноземного района (ЦЧР) на территории Белгородской области в 2016–2022 гг. Одними из самых распространенных почв в этой зоне являются черноземы типичные. Фоновый мониторинг проводился на участке “Ямская степь” государственного заповедника “Белогорье”, где был выкопан почвенный разрез и отобраны образцы целинного чернозема типичного. На водораздельных пахотных участках Прохоровского района, почвенный покров которых представлен черноземами типичными, было заложено 22 разреза.

В целинном черноземе типичном в слое 10–20 см гумусово-аккумулятивного горизонта (А) содержание органического вещества (по методу Тюрина) и величина pH водной вытяжки (pH_{H_2O}) составляют 10.1% и 7.0, а в слое 121–165 см материнской породы (горизонт С) – 1.1% и 8.2 соответственно. Величины данных параметров для пахотных черноземов типичных представлены в табл. 1.

Отбор проб почвы, удобрений, растениеводческой продукции (в фазу наступления технологической спелости) проводился в соответствии с общепринятой в агрохимической службе методикой [12]. В отобранных пробах содержание As определялось фотометрическим методом, а Hg – атомно-абсорбционным методом по общепринятым в агрохимической службе методикам [13]. Все химические анализы были выполнены в аккредитованной испытательной лаборатории ФГБУ “ЦАС “Белгородский”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мышьяк и ртуть в почвах. По данным фонового мониторинга валовое содержание As и Hg в слое 10–20 см гумусово-аккумулятивного горизонта (А) целинного чернозема типичного составляет 3.12 и 0.030 мг/кг, а в слое 150–160 см почвообразующей породы (горизонт С) – 3.65 и 0.015 мг/кг соответственно. Таким образом, концентрация As в горизонте С в 1.17 раза выше, чем в горизонте А, а содержание Hg, наоборот, в 2 раза ниже. В горизонте А целинного чернозема оподзоленного Липецкой области валовое содержание As и Hg составляет 2.7 и 0.02 мг/кг, серой лесной почвы – 4.1 и 0.03 мг/кг соответственно [14].

В пахотном слое чернозема типичного среднее содержание As составляет 4.18 мг/кг, а в горизонте С величина данного параметра возрастает в 1.38 раза (рис. 1). Обратная закономерность характерна для распределения Hg по профилю данной почвы. В пахотном слое концентрация Hg составляет 0.022 мг/кг, что в 2.44 раза выше, чем в горизонте С. Отмеченные закономерности во многом обусловлены особенностями биогенной миграции этих элементов, количественным показателем которой служит коэффициент биологического поглощения (КБП). Этот коэффициент рассчитывается как отношение содержания эле-

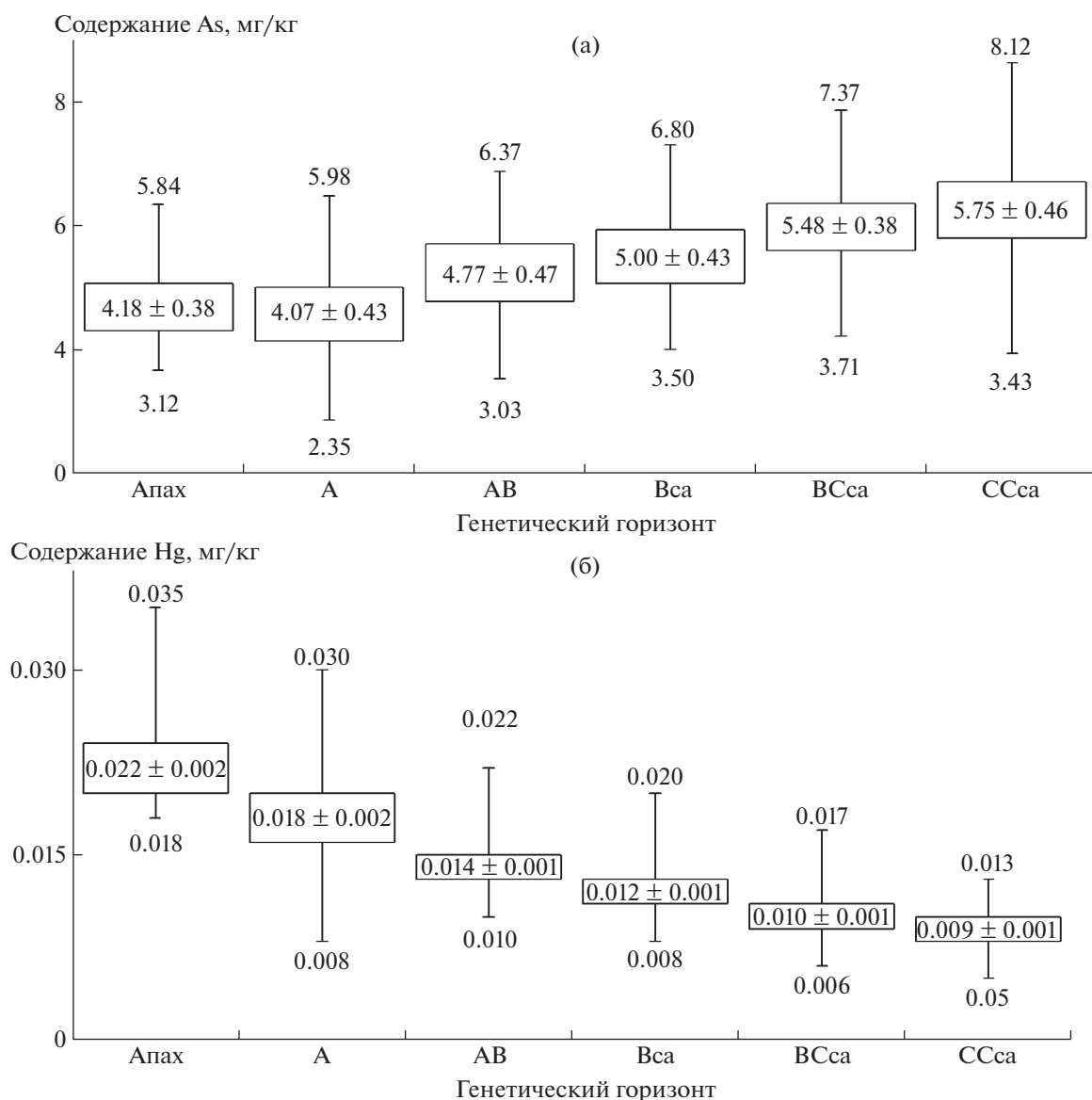


Рис. 1. Валовое содержание As (а) и Hg (б) в профиле чернозема типичного, мг/кг.

мента в золе растений (мг/кг золы) к его содержанию в почве (мг/кг почвы) [15]. Величина КБП естественной целинной растительностью As составляет 0.14, а Hg — 6.60 [16, 17]. По величине данного параметра Hg относится к элементам сильного биологического накопления и для нее, как правило, характерна аккумуляция в гумусовом горизонте, а As — к элементам среднего биологического захвата, поэтому для него характерно более высокое содержание в материнской породе.

Средние валовые запасы As и Hg в пахотном слое (массой 3 тыс. т.) чернозема типичного составляют 12.5 и 0.066 кг/га соответственно. Превышений уровней ОДК As (10 мг/кг) и ПДК Hg установлено не было.

В пахотном слое черноземов обыкновенных Саратовской области валовое содержание As и Hg находится в пределах 3.80–4.54 и 0.018–0.039 мг/кг [18], Белгородской — 4.10–7.13 и 0.015–0.035 мг/кг соответственно [16]. В различных подтипах черноземов Средней Сибири среднее содержание Hg находится в пределах 0.019–0.029 мг/кг [5].

Мышьяк и ртуть в удобрениях и мелиорантах. Минеральные удобрения не рассматриваются как важный источник загрязнения почв агроэкосистем As и Hg. По нашим данным, среднее содержание As и Hg в аммиачной селитре составляет 0.34 и 0.005 мг/кг, в азофоске — 0.94 и 0.010 мг/кг соответственно, что ниже, чем валовое содержа-

Таблица 2. Содержание мышьяка и ртути в органических удобрениях и дефекаате, мг/кг

Вариационно-статистические показатели	Вид удобрения			
	стоки навозные (2,22% сухого вещества)	компост соломопометный (56% сухого вещества)	навоз КРС (25% сухого вещества)	дефекаат (87% сухого вещества)
As				
n	52	42	22	20
$\bar{x} \pm t_{05}\bar{s}\bar{x}$	0.005 ± 0.001	0.088 ± 0.008	0.277 ± 0.036	2.00 ± 0.23
lim	0.003–0.008	0.045–0.139	0.111–0.394	1.10 $\pm$ 2.93
V, %	29.6	28.0	29.5	25.5
Hg				
n	64	32	26	20
$\bar{x} \pm t_{05}\bar{s}\bar{x}$	0.0010 ± 0.0001	0.0041 ± 0.0004	0.0084 ± 0.0010	0.014 ± 0.002
lim	0.0006–0.0018	0.0021–0.0060	0.0044–0.0125	0.005 $\pm$ 0.020
V, %	28.0	27.9	29.8	33.2

ние элементов в почвах. В 2016–2020 гг. в ЦЧР в среднем за год вносилось 88–156 кг действующего вещества/га минеральных удобрений, с которыми в почву попадало As и Hg 0.13–0.23 и 0.002–0.003 г/га соответственно. При этом запасы в пахотном слое почв As увеличатся всего на 0.001–0.002%, а Hg – на 0.003–0.005%.

Важным источником поступления этих элементов в почвы агроэкосистем являются органические удобрения. В современных технологиях возделывания сельскохозяйственных культур, используемых в ЦЧР, навоз крупного рогатого скота (КРС) и компосты соломопометные рекомендуют вносить один раз в 4–5 лет, а стоки навозные – один раз в 2 года. При внесении рекомендуемых доз навоза КРС 40 т/га, компоста соломопометного 20 т/га, стоков навозных 70 т/га поступление As в почву составит 11.08, 1.76, 0.35, а Hg – 0.336, 0.082, 0.070 г/га соответственно (табл. 2).

Однако в ЦЧР уровень применения органических удобрений достаточно низок, за исключением Белгородской области. Например, в 2016–2020 гг. средние дозы их внесения (в пересчете на навоз КРС) в Тамбовской области составили 0.23, а в Белгородской – 8.83 т/га. С этим количеством органических удобрений в почвы Тамбовской области поступит As и Hg 0.06 и 0.002, Белгородской – 2.45 и 0.074 г/га соответственно. При этом увеличение валовых запасов As и Hg в почвах Тамбовской области составит 0.0005 и 0.003, Белгородской – 0.02 и 0.112% соответственно.

Содержание As и Hg в дефекаате, который широко используется для мелиорации кислых почв,

существенно выше, чем в органических удобрениях. В ЦЧР средние дозы внесения этого мелиоранта составляют 8–12 т/га, а периодичность – 1 раз в 10 лет. В среднем за 2016–2020 гг. известкование в ЦЧР проводилось на сравнительно небольшой площади – 132 тыс. га/год (1.5% от посевной площади) [19]. Поэтому поступление в агроэкосистемы с дефекаатом As и Hg в количестве 16.0–24.0 и 0.109–0.163 г/га не представляет угрозы для загрязнения почв.

По оценкам некоторых авторов, ежегодные потери As и Hg со смытой почвой в результате развития эрозионных процессов в агроэкосистемах Белгородской области оцениваются в 7.20 и 0.044 г/га соответственно, при этом баланс данных элементов формируется отрицательным [16].

Мышьяк и ртуть в сельскохозяйственных культурах. В сельскохозяйственных растениях As и Hg в наибольшей степени накапливаются в побочной продукции (солома, стебли), а не в основной (зерно, семена). Например, содержание As и Hg в побочной продукции кукурузы выше, чем в основной в 1.3 и 2.9, сои – 1.4 и 2.9 раза соответственно [4, 5].

Среднее содержание As в семенах подсолнечника, зерне озимой пшеницы и гороха составляло 0.020, зерне ячменя – 0.019 мг/кг. Достоверных различий по данному показателю между этими культурами не установлено. В зерне кукурузы и сои содержание As было достоверно меньше, чем у отмеченных выше культур, и в среднем составляло 0.016 мг/кг. В сене клевера и люцерны среднее содержание элемента составляло 0.018 мг/кг,

Таблица 3. Содержание мышьяка и ртути в продукции сельскохозяйственных культур, мг/кг

Вид продукции (влажность, %)	Сельскохозяйственная культура	n	$\bar{x} \pm t_{0.5} s \bar{x}$	lim	V, %
As					
Семена (7%)	подсолнечник	22	0.020 ± 0.001	0.017–0.022	9.5
Зерно (14%)	озимая пшеница	70	0.020 ± 0.002	0.009–0.041	29.3
	ячмень	80	0.019 ± 0.001	0.011–0.034	28.4
	кукуруза	23	0.016 ± 0.001	0.014–0.021	11.7
	горох	22	0.020 ± 0.002	0.013–0.028	20.6
	соя	42	0.016 ± 0.001	0.010–0.028	22.8
Сено (16%)	клевер	22	0.018 ± 0.001	0.014–0.023	14.8
	люцерна	22	0.018 ± 0.001	0.015–0.021	11.8
	эспарцет	22	0.017 ± 0.001	0.014–0.020	10.9
Hg					
Семена (7%)	подсолнечник	22	0.004 ± 0.0003	0.002–0.005	19.7
Зерно (14%)	озимая пшеница	41	0.007 ± 0.001	0.003–0.009	24.9
	ячмень	45	0.006 ± 0.001	0.003–0.009	28.3
	кукуруза	22	0.003 ± 0.001	0.002–0.004	29.9
	горох	22	0.003 ± 0.0002	0.002–0.004	20.6
	соя	21	0.003 ± 0.0003	0.001–0.004	26.5
Сено (16%)	клевер	22	0.003 ± 0.0004	0.001–0.006	28.3
	люцерна	22	0.003 ± 0.0003	0.002–0.004	19.0
	эспарцет	22	0.002 ± 0.0004	0.001–0.005	30.0

что достоверно не отличалось от его содержания в эспарцете (табл. 3).

Для зерна пшеницы, ячменя и кукурузы, используемых на пищевые цели, ПДК As установлена на уровне 0.2 мг/кг, а для семян подсолнечника, зерна сои и гороха – 0.3 мг/кг [10]. Для оценки качества грубых и сочных кормов (в том числе сена) установлен максимально допустимый уровень (МДУ) содержания As, равный 0.5 мг/кг [11]. В наших исследованиях превышения ПДК и МДУ изучаемых элементов не наблюдалось. Среднее содержание As в растениеводческой продукции, произведенной на территории России, варьирует от 0.020 до 0.046 мг/кг [20].

В зерне кукурузы, гороха и сои, сене клевера и люцерны содержание Hg в среднем составляет 0.003, в семенах подсолнечника – 0.004 мг/кг. Существенно выше содержание этого элемента в зерне ячменя (0.006 мг/кг) и озимой пшеницы (0.007 мг/кг). Самое низкое среднее содержание Hg установлено в сене эспарцета (0.002 мг/кг).

Для предназначенных на пищевые цели зерна пшеницы, ячменя и кукурузы ПДК Hg установлена на уровне 0.03, зерна гороха – 0.02, семян подсолнечника и зерна сои – 0.05 мг/кг [10]. МДУ со-

держания Hg в сене составляет 0.05 мг/кг [11]. В агроценозах Средней Сибири содержание Hg в зерне пшеницы в среднем составляет 0.0016, ячменя – 0.002, сене многолетних трав – 0.004 мг/кг [5]. Среднее содержание ртути в растениеводческой продукции в разных федеральных округах России варьирует от 0.0005 до 0.010 мг/кг [20].

В 2016–2020 гг. в Белгородской области средняя урожайность озимой пшеницы составляла 4.89, кукурузы – 7.04, подсолнечника – 2.89, сои – 2.22, сена многолетних трав – 3.0, а отчуждение As и Hg из агроэкосистем с основной продукцией этих культур составляло 0.10 и 0.034, 0.11 и 0.021, 0.06 и 0.012, 0.04 и 0.007, 0.05 и 0.009 г/га соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в горизонте Апах пахотного чернозема типичного лесостепной зоны ЦЧР среднее валовое содержание As и Hg составляет 4.18 и 0.022 мг/кг соответственно. В материнской породе (С) содержание As в 1.38 раза выше, а Hg – в 2.22 раза ниже, чем в Апах. В агроэкосистемах Белгородской области главным источником поступления As и Hg явля-

ются органические удобрения, однако это не представляет опасности для загрязнения почв и растениеводческой продукции. Наиболее высокое среднее содержание As (0.020 мг/кг) было установлено в зерне озимой пшеницы, гороха и семенах подсолнечника, а самое низкое (0.016 мг/кг) — в зерне кукурузы и сои. Самым высоким содержанием Hg характеризуется зерно ячменя (0.006 мг/кг) и озимой пшеницы (0.007 мг/кг), а в сене эспарцета отмечено наиболее низкое содержание этого элемента (0.002 мг/кг). Превышения уровней ПДК As и Hg для продовольственного зерна и МДУ для кормовой продукции в исследованиях не выявлено, однако это не исключает необходимость проведения мониторинга качества растениеводческой продукции.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет федеральных средств в рамках государственного задания на проведение агроэкологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
2. *Kabata-Pendias A.* Trace Elements in Soils and Plants, 2011. 505 p.
3. *Rovira J., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L.* Concentrations of trasse elements and PCDD/Fs around a municipal solid waste in cinerator in Girona (Catolonia, Spain). Human health risks for the population living in the neighborhood // *Sci Total Environ.* 2018. V. 630. P. 34–45.
4. *Toth G., Hermann T., Szatmari G., Pasztor L.* Maps of heavy metals in the soils of the European Union priority areas for detailed assessment // *Science of the Total Environment.* 2016. V. 565. P. 1054–1062.
5. *Побилат А.Е., Волошин Е.И.* Экологическая оценка содержания ртути в агроценозах Средней Сибири // *Микроэлементы в медицине.* 2019. № 20 (4). С. 57–62.
<https://doi.org/10.19112/2413-6174-2019-20-4-57-62>
6. *Semenkov I.N., Koroleva T.V.* International Environmental Legislation on the Content of Chemical Elements in Soils: Guidelines and Schemes // *Eurasian Soil Science.* 2019. V. 52. № 10. P. 1289–1297.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319100107>
7. *Chen Sh., Wang M., Li Sh., Zhao Zh.E.W.* Overview on current criteria for heavy metals and its hint for the revision of soil environmental quality standards in China // *J. Integrative Agriculture.* 2018. V. 17. № 4. P. 765–774. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2.
[https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61892-6](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61892-6)
8. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2”.
[https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61892-6](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61892-6)
9. *Безуглова О.С., Околелова А.А.* О нормировании содержания мышьяка в почвах // *Живые и биокосные системы.* 2012. № 1. (Режим доступа: URL: <https://jbks.ru/archive/issue-1/article-7>).
<https://doi.org/10.18522/2308-9709-2012-1-7>.
10. ТРТС015/2011 Технический регламент Таможенного союза “О безопасности зерна” (с изменениями на 15 сентября 2017 года) Технический регламент Таможенного союза от 09.12.2011 N015/2011. Режим доступа: docs.cntd.ru/document/902320395 (дата обращения: 03.02.2023).
11. ВМДУ-87 “Временный максимально допустимый уровень содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках”, 1987.
12. Методические указания по проведению локального мониторинга на реперных и контрольных участках / В.Г. Сычев, А.В. Кузнецов, А.В. Павлихина и др. Москва: Росинформагротех, 2006. 76 с.
13. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: Типография Московской с.-х. академии им. К.А. Тимирязева, 1992. 61 с.
14. Почвы Липецкой области / Ю.И. Сискевич, В.А. Никоноренков, О.В. Долгих и др. Липецк: Изд-во ООО “Позитив Л”, 2018. 209 с.
15. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.
16. *Селюкова С.В.* Экологическая оценка содержания свинца, кадмия, ртути и мышьяка в агроэкосистемах юго-западной части Центрально-Черноземного района России. Автореферат на соискание ученой степени кандидата биологических наук. М.: РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева, 2019. 25 с.
17. *Chekmarev P.A., Lukin S.V., Selyukova S.V.* Monitoring of mercury content in agroecosystems of the central chernozem region of Russia // *Pollution Research.* 2021. V. 40. № 1. P. 34–39.
18. *Медведев И.Ф., Деревягин С.С.* Тяжелые металлы в экосистемах. Саратов: “Ракурс”, 2017. 178 с.
19. <http://www.fedstat.ru/indicators/stat.do> (дата обращения 24.03.2023).
20. *Побилат А.Е., Волошин Е.И.* Микроэлементы в сельскохозяйственных растениях // *Микроэлементы в медицине.* 2021. № 22 (3). С. 3V14.
<https://doi.org/10.19112/2413-6174-2021-22-3-3-14>

MONITORING OF ARSENIC AND MERCURY CONTENT IN AGROECOSYSTEMS OF THE CENTRAL CHERNOZEMIC REGION OF RUSSIA

S. V. Lukin^{a,b,#}

^a*Belgorod Center for Agrochemical Service, Belgorod, Russian Federation*

^b*Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation*

[#]*e-mail: serg.lukin2010@yandex.ru*

Presented by Academician of the RAS V.I. Kiryushin June 19, 2023

The work analyzed the results of state agroecological monitoring of soils carried out in the southwestern part of the forest-steppe zone of the Central Chernozemic region of Russia. It was found that the average gross content of As and Hg in horizon A of arable chernozem of the typical forest-steppe zone of the Central Chernozemic region is 4.18 and 0.022 mg/kg, respectively. In the parent rock (C), the content of As is 1.38 times higher, and Hg is 2.22 times lower than in A. In the agroecosystems of the Belgorod region organic fertilizers are the main source of As and Hg, but this does not pose a danger to soil pollution and crop production. The highest average As content (0.020 mg/kg) was found in winter wheat grains, peas and sunflower seeds, and the lowest (0.016 mg/kg) was found in corn and soybean grains. The highest content of Hg is characterized by barley grains (0.006 mg/kg) and winter wheat (0.007 mg/kg), and the lowest content of this element (0.002 mg/kg) was noted in esparcet hay. Exceeding the levels of maximum allowable concentration of As and Hg for food grains and maximum allowable level for feed products was not revealed in the studies.

Keywords: clark, biological absorption coefficient, soil, crops, chernozem, fertilizers, background monitoring

УДК 504.45, 504.064.36, 543.51

ФТАЛАТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ОЗ. БАЙКАЛ

© 2023 г. Е. П. Никитина^{1,*}, В. В. Тараскин¹, О. Д. Будаева¹, В. Г. Ширеторова¹,
Ц. Ж. Базаржапов¹, С. В. Базарсадуева¹, Е. Ц. Пинтаева¹,
Л. Д. Раднаева¹, академик РАН А. К. Тулохонов¹

Поступило 20.07.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Фталаты являются одними из наиболее распространенных загрязнителей, концентрации которых в окружающей среде в ближайшее время, по прогнозам ученых, будут только расти. Высокие содержания этих веществ представляют серьезную угрозу для водных объектов, особенно для озерных экосистем, которые характеризуются замедленным водообменом и быстрее накапливают загрязняющие вещества, тем самым отражая антропогенную нагрузку и происходящие изменения окружающей среды. В работе впервые представлены результаты определения содержания фталатов в донных отложениях озер Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье. Суммарное содержание шести фталатов варьировало от 51 до 2222 мкг/кг сухого веса, при этом для центральных станций отмечены наибольшие концентрации. Профиль распределения фталатов в донных отложениях озер в основном довольно схож — преобладали ДБФ (среднее содержание 213 мкг/кг) и ДЭГФ (189 мкг/кг). Отмечено, что аккумуляция исследуемых веществ происходит преимущественно в илистых отложениях, на что указывают средние и высокие положительные корреляционные взаимосвязи между фталатами, гранулометрическим составом, содержанием органического углерода и тяжелых металлов. Высокие содержания отдельных фталатов в донных отложениях исследуемых озер свидетельствуют о необходимости детального изучения источников поступления и механизмов распределения в системе “вода–донные отложения”.

Ключевые слова: фталаты, Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье, донные отложения, гранулометрический состав, органический углерод, тяжелые металлы

DOI: 10.31857/S2686739723601643, EDN: IWOGQA

ВВЕДЕНИЕ

Современные климатические изменения и локальное антропогенное воздействие приводят к перестройке структуры и функционирования водных экосистем. Наиболее уязвимыми в этом отношении являются малые озера, которые быстрее реагируют на антропогенные изменения окружающей среды и, следовательно, более четко отражают такие изменения.

В последние десятилетия пристальное внимание экологов уделяется фталатам — веществам, разрушающим эндокринную систему, шесть из которых включены в число приоритетных поллютантов в большинстве развитых стран. Ожидается, что из-за их распространенности, биоаккумуляции,

полулетучести и высокой токсичности (в первую очередь в отношении иммунной и эндокринной систем) эти соединения будут представлять серьезную угрозу для водных организмов в ближайшие десятилетия [1, 2].

В нашей недавней работе мы впервые сообщали о содержании 6 приоритетных фталатов в поверхностных водах крупнейших озер восточного побережья оз. Байкал, отобранных в зимнюю межень. Низкие температуры, недостаток кислорода, снижение УФ-излучения в зимний период в воде озер способствуют накоплению фталатов и возникновению экологических рисков для гидробионтов [3]. Для понимания распределения и трансформации этих веществ в водных экосистемах необходимы определение источников, изучение закономерностей поступления и их миграции в компонентах водной среды. Таким образом, следующим этапом исследований явилось изучение содержания фталатов в донных отложениях, а также их взаимосвязи с основными геохимическими характеристиками и содержанием тяжелых

¹Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия

*E-mail: lenauude@mail.ru

металлов в донных отложениях озер восточного побережья озера Байкал.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Пробы донных отложений (ДО) были отобраны в 2022 г. в ходе экспедиционных работ на озерах восточного побережья оз. Байкал (Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье) в 26 точках в трех повторностях. Отбор и подготовка проб ДО выполнялись в соответствии с нормативными документами (ГОСТ 17.1.5.01–80) с помощью дночерпателя Петерсона. Определение гранулометрического состава ДО проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 “MicroTec plus” (Германия). Содержание органического углерода (Corg) определяли методом мокрого озоления по Тюрину согласно ГОСТ 26213–2021. Пробы ДО для определения содержания фталатов отбирали и транспортировали в металлических банках и хранили при температуре -20°C до проведения анализа. Подготовка проб была проведена с учетом US EPA 3546 и согласно [4]. Стандарты отдельных сложных эфиров фталатов, включая диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ), дип-октилфталат (ДОФ) и ди-(2-этилгексил) фталат (ДЭГФ), а также суррогатные стандарты ДМФ-d4, ДЭГФ-d4 и смесь стандартов EPA Phthalate Esters Mix, были приобретены в фирме “Sigma-Aldrich”. Содержание фталатов определяли методом GC/MS (Gas chromatograph 7890B with mass spectrometry 7000C, “Agilent”, USA), в режиме мониторинга отдельных ионов (SIM) согласно методу US EPA 8270D, с небольшими модификациями. Использовалась капиллярная колонка HP-5MSUI (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм; “Agilent Technologies”). Расчет концентраций фталатов проводили с использованием метода абсолютной градуировки в программе Agilent MassHunter Quantitative analysis (Quantitative analysis of the environment (MS)). Коэффициенты корреляции 6 калибровочных кривых были больше 0.98%. Пределы обнаружения (MDL) оценивались как 3σ (в три раза превышающий фоновый шум) (критерий ИЮПАК) и были в пределах 0.10–0.7 нг/л. Предел количественной оценки (MQL) оценивали как 10σ (в десять раз превышающий фоновый шум) (критерий ИЮПАК), что составило 0.30–2.10 нг/л. Итоговые значения концентраций были получены путем вычитания средних значений полевого и лабораторного фона, и результаты анализа, меньшие, чем MQL, считались равными нулю. Показатели извлечения варьировали от 78.20 до 118.15%.

Характеристика исследуемых озер, станций отбора проб, а также детальное описание метода анализа фталатов были представлены в нашем

предыдущем исследовании [3]. Определение содержания Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Ni выполнено на атомно-абсорбционном спектрофотометре Solaar M6 (США) после предварительного кислотного разложения в микроволновой системе MARS 6 (США). Степень извлечения оценивали с использованием стандартного образца донных отложений оз. Байкал БИЛ-2 (ГСО 7176–95)). Коэффициенты извлечения варьировали от 91 до 103%. Ошибка использованных методов не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Донные отложения являются важным компонентом и источником информации о климатических и геохимических процессах, оказывающих влияние на экологическое состояние водной среды. Результаты исследования химического состава ДО дают представление о региональном геохимическом фоне и позволяют строить прогнозы об их устойчивости к потенциальному антропогенному воздействию [5]. Современное экологическое состояние озер чаще всего оценивают по верхним слоям ДО, поскольку обмен веществом и энергией наиболее интенсивен на границе раздела “дно–вода” [6]. Способность донных отложений аккумулировать и удерживать различные загрязняющие вещества определяется их физико-химическими свойствами (гранулометрический состав, содержание органического углерода) [7–10].

Результаты исследований показали, что образцы ДО прибрежной и центральной зоны озер существенно отличались по гранулометрическому составу (рис. 1). Для исследованных озер (Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье) характерна общая для водных объектов закономерность распределения донных осадков: в прибрежной части находились более крупные фракции, размер которых по мере удаления от берега уменьшался, при одновременном увеличении содержания алевритовой фракции и фракции глины более чем в два раза. Исключение составило озеро Арангатуй, где наблюдалось достаточно однородное распределение частиц по акватории. Вклад песчаной фракции (0.05–1.0 мм) для станций находящихся вблизи берега озер изменялся от 57.4 до 98.2% (в среднем 87.9%); алевритовой (0.05–0.005 мм) – 1.2 до 29.5 (в среднем 8.9%); пелитовой (<0.005 мм) от 0.7 до 13.0% (в среднем 3.4%). В образцах центральной части озер содержание песчаной фракции варьировало от 23.7 до 81.2% (63.9%); алевритовой – 14.9–53.9% (28.5%); фракции глины – 3.7–22.4% (7.6%).

Содержание органического углерода в большинстве проб прибрежной части озер не превышало 4%, для центральных станций варьировало от 7.5 до 36.8%. Пробы оз. Арангатуй характеризовались

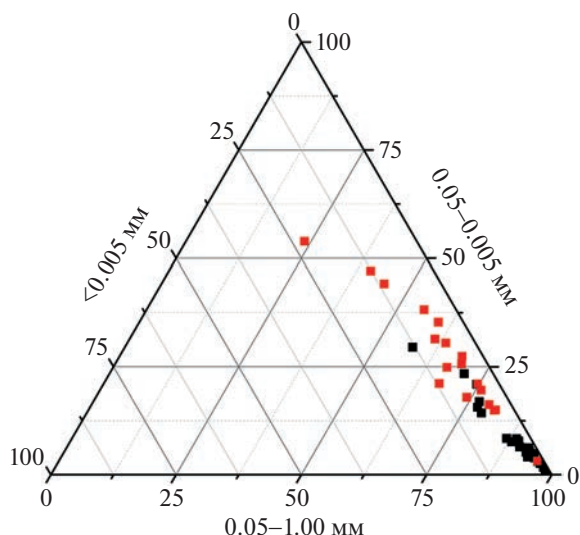


Рис. 1. Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава (%) донных отложений прибрежной (■) и центральной (■) части озер.

вались высоким содержанием органического углерода (12.6–35.3%) по всей акватории. Это связано с обширными заболоченными площадями вблизи озера, а также интенсивным развитием высшей водной растительности и фитопланктона на протяжении большей части вегетационного периода [11].

Содержания 6 приоритетных фталатов (средние значения) в образцах донных отложений приведены на рис. 2. ДЭГФ, ДБФ, ДМФ и ДЭФ были обнаружены во всех образцах донных отложений, процент встречаемости для ББФ составлял 88%, для ДОФ — 96%. Суммарное содержание шести фталатов варьировало от 51 до 2222 мкг/кг сухого веса, при этом для центральных станций отмечены наибольшие концентрации. Профиль распределения фталатов в донных отложениях озер в основном был довольно схож — преобладали ДБФ (среднее содержание 213 мкг/кг сухого веса) и

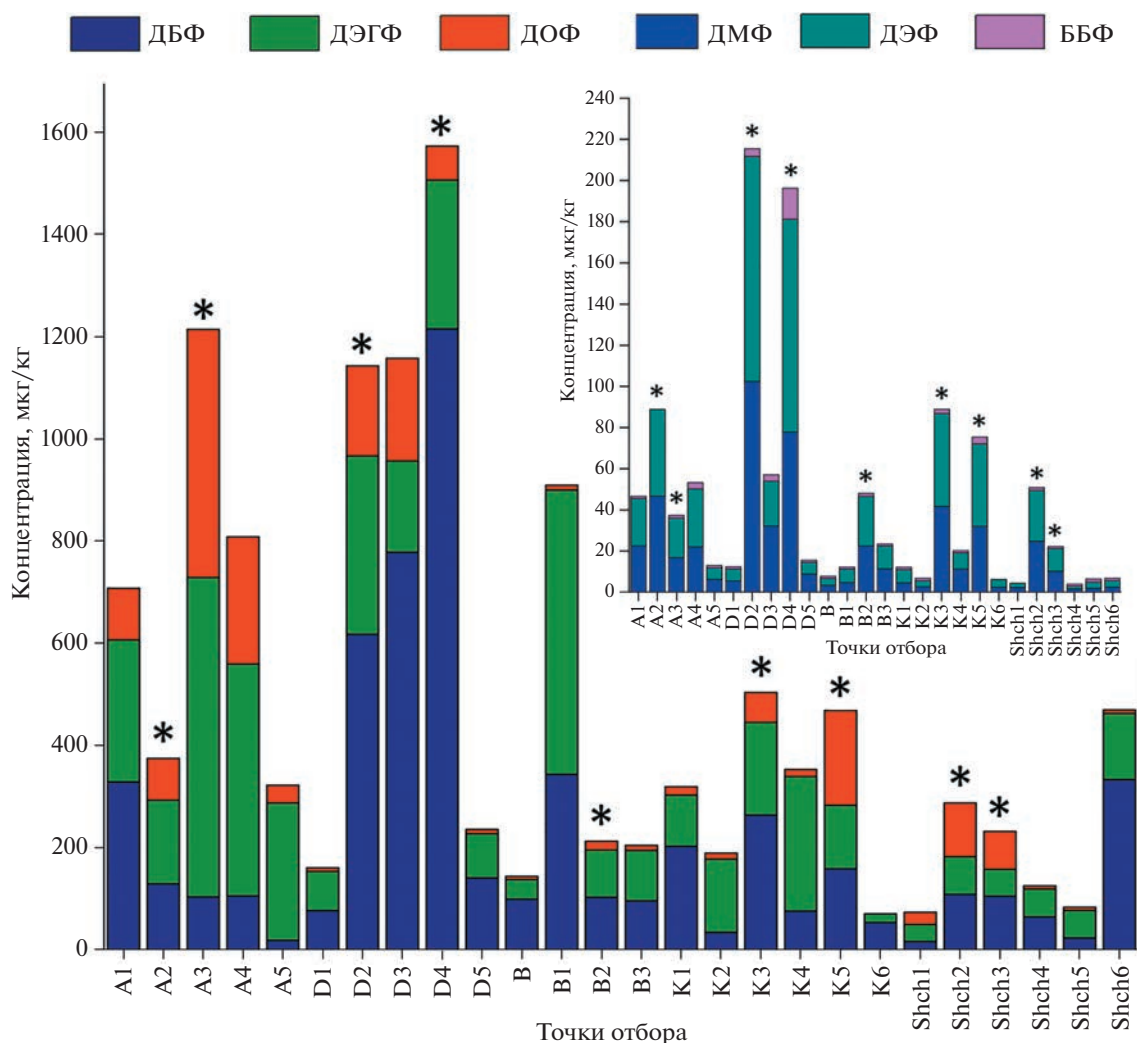


Рис. 2. Средние концентрации фталатов в донных отложениях озер Арангатуй (А), Духовое (D), Бормашовое (B), Котокель (K) и Щучье (Shch). Звездочками отмечены точки отбора проб в центральных частях озер.

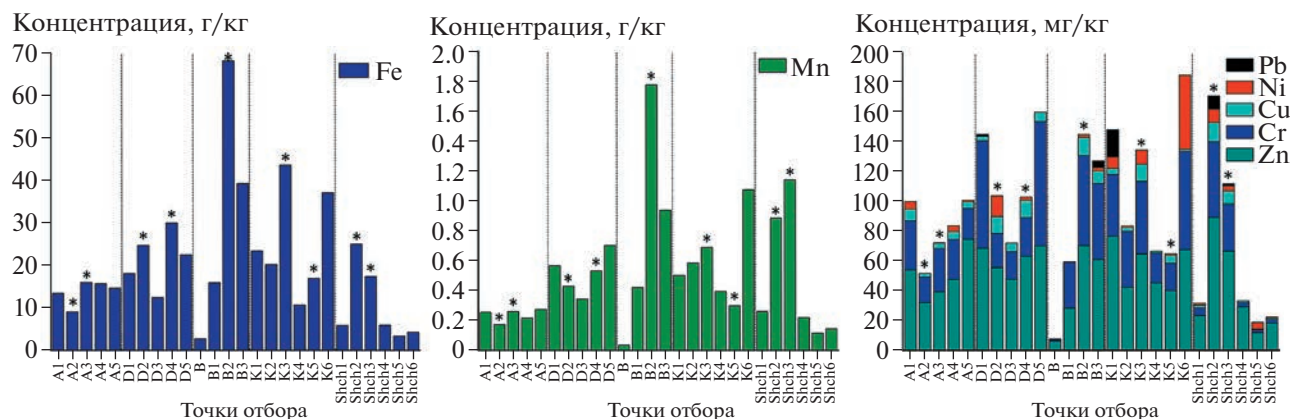


Рис. 3. Концентрация ТМ в донных отложениях озер Арангатуй (А), Духовое (D), Бормашовое (B), Котокель (K) и Щучье (Shch).

ДЭГФ (189 мкг/кг), являющиеся наиболее распространенными в окружающей среде фталатами, диапазон концентраций которых в различных озерах мира варьирует достаточно широко, достигая нескольких тысяч мкг/кг сухого веса [1, 12]. Концентрации остальных фталатов не превышали 24% от суммы 6 фталатов.

Наибольшие содержания ДОФ, ДМФ, ДЭФ и ББФ были определены в большинстве образцов из центральных станций исследуемых озер. Это связано с тем, что органическое вещество действует как эффективный сорбент для гидрофобных органических загрязнителей, что согласуется с результатами, полученными другими исследователями [12, 13].

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу приоритетных загрязняющих веществ водных экосистем, отличающиеся максимальной аккумуляционной способностью и высокой токсичностью, так как они не подвергаются деградации и представляют потенциальный риск для здоровья человека и экосистемы [14]. Некоторые ТМ образуют устойчивые комплексы с органическим веществом и по этой причине накапливаются в донных отложениях с повышенным содержанием органического углерода [15]. Ранее было показано, что ионы ТМ (Cd^{2+} и Cu^{2+}) значительно влияют на аккумуляцию фталатов, в частности, ДЭГФ в почве [16].

Результаты определения элементного состава ДО представлены на рис. 3. Концентрации ТМ в ДО исследуемых озер располагались в порядке убывания: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Наибольшим содержанием отличались Fe (2.63–68.12 г/кг) и Mn (0.04–1.77 г/кг), содержание Zn, Cr и Cu варьировало в пределах 6.02–89.0; 1.0–83.02 и 0.38–12.90 мг/кг соответственно. Содержание Ni достигало 49.88 мг/кг, при этом он не был обнаружен в пробах донных отложений

озер Бормашовое и Духовое. Свинец был обнаружен в единичных пробах всех озер, кроме озера Арангатуй. Содержание Cd в исследуемых пробах было ниже предела обнаружения. В озерах Бормашовое и Щучье наибольшее накопление ТМ происходит в илах, которые вследствие значительного содержания органического вещества обладают высокой сорбционной способностью, в отличие от песчаных прибрежных зон. Для озер Духовое и Котокель отмечен более сложный характер пространственного распределения ТМ в ДО, вероятно, связанный с локальными источниками загрязнения.

В результате оценки корреляционных взаимосвязей было установлено, что гранулометрический состав и содержание Сорг в ДО являются факторами, тесно связанными с содержанием ТМ и фталатов (рис. 4). Тонкие фракции (алевритовая и пелитовая) были тесно связаны с органикой ($r = 0.70$ и 0.49 соответственно), которая в свою очередь адсорбирует поллютанты. Была обнаружена значимая положительная связь содержания органического углерода с концентрациями Fe, Cu, Zn, Ni, а также с шестью определяемыми фталатами, особенно с ДМФ, ДЭФ и ДОФ.

Статистический анализ выявил положительные корреляционные связи между тяжелыми металлами (r от 0.35 до 0.90) и фталатами (r от 0.31 до 0.83). Для всех фталатов, за исключением ББФ, отмечена значимая связь с содержанием Cu^{2+} в ДО. Основываясь на высоких значениях коэффициента r Спирмена, можно предположить, что ТМ, особенно Cu^{2+} , образуют органометаллические комплексы, способствуя тем самым переходу органических поллютантов из воды в ДО.

ВЫВОДЫ

Впервые изучены содержания 6 приоритетных фталатов в поверхностных слоях донных отложе-

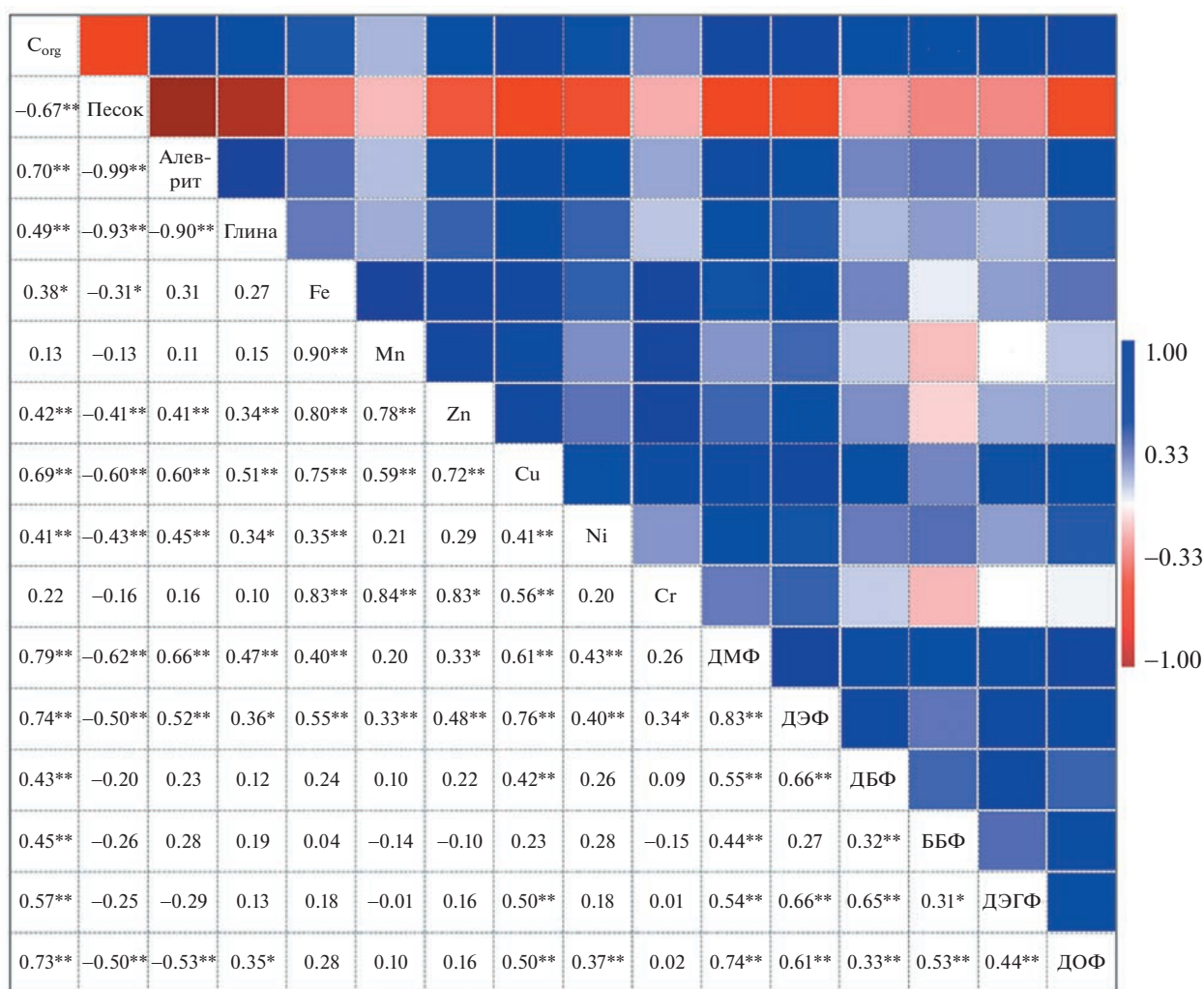


Рис. 4. Коэффициенты корреляции Спирмена (r) между физико-химическими свойствами донных отложений и содержанием исследуемых загрязнителей. * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

ний озер восточного побережья оз. Байкал, а также установлена пространственная неоднородность их распределения. Аккумуляция исследуемых веществ происходит преимущественно в илистых отложениях, на что указывают средние и высокие положительные корреляционные взаимосвязи между гранулометрическим составом, содержанием органического углерода, тяжелых металлов и фталатов. Относительно высокие содержания отдельных фталатов и тяжелых металлов в донных отложениях свидетельствуют о наличии антропогенного влияния и косвенно указывают на хроническое загрязнение исследуемых водоемов. Полученные результаты предопределяют необходимость дальнейших исследований сезонной динамики концентраций фталатов в компонентах экосистем для лучшего понимания процессов их поступления, аккумуляции и трансформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность директору ФГБУ «Заповедное Подлесье» М.Е. Овдину, заместителю директора Н.В. Маковееву и инспекторам Д.Е. Авдееву и С. Барбакову за помощь в организации экспедиции на территории Забайкальского национального парка. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00677, <https://rscf.ru/project/22-27-00677/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baloyi N.D., Tekere M., Maphangwa K.W., Masindi V. Insights Into the Prevalence and Impacts of Phthalate

- Esters in Aquatic Ecosystems // *Frontiers in Environmental Science*. 2021. V. 9. P. 684190.
2. Zhang Y., Jiao Y., Li Z., et al. Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies // *Science of The Total Environment*. 2021. V. 771. P. 145418.
 3. Bazarsadueva S.V., Taraskin V.V., Budaeva O.D., et al. First Data on PAE levels in Surface Water in Lakes of the Eastern Coast of Baikal // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2023. V. 20. № 2. P. 1173.
 4. Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea // *Environment International*. 2019. V. 126. P. 635–643.
 5. Дауэальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та. 2012. 242 с.
 6. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Тамбиева Н.С. и др. Влияние гранулометрического состава донных отложений озера Байкал на распределение метана и сульфидной серы // *Литология и полезные ископаемые*. 2018. № 4. Приложение. С. S3–S15.
 7. Лукьянов С.А., Лебедев А.А., Шварцман Ю.Г. Гранулометрический состав донных отложений и его распределение в устьевой зоне р. Северной Двины // *Вестник поморского университета. Серия: естественные науки*. 2011. № 2. С. 12–19.
 8. Орехова Н.А., Овсяный Е.И. Органический углерод и гранулометрический состав литоральных донных отложений бухты Ласпи (Черное море) // *Морской гидрофизический журнал*. 2020. Т. 36. № 3. С. 287–299.
 9. Земцова Е.С., Алимова Г.С. Влияние гранулометрического состава донных отложений на валовое распределение металлов (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) в некоторых реках Обь-Иртышского бассейна // *Успехи современного естествознания*. 2017. № 9. С. 63–67.
 10. Иванов Д.В., Валиев В.С., Зиганшин И.И. и др. Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях // *Российский журнал прикладной экологии*. 2020. № 2 (22). С. 23–30.
 11. Перязева Е.Г., Плюснин А.М., Гармаева С.З. и др. Особенности формирования химического состава вод озер восточного побережья Байкала // *География и природные ресурсы*. 2016. № 5. С. 49–59.
 12. Liu H., Cui K., Zeng F., et al. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China // *Marine Pollution Bulletin*. 2014. V. 83. № 1. P. 358–365.
 13. Gao X., Li J., Wang X., et al. Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake basin, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. V. 171. P. 564–570.
 14. Rashmi V., Pratima D. Heavy metal water pollution – A case study // *Recent Research in Science and Technology*. 2013. V. 5. № 5. P. 98–99.
 15. Гуров К.И., Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. 2014. № 5. С. 69–80.
 16. Zhang Y., Huang F., Wang L., et al. Facilitating effect of heavy metals on di(2-ethylhexyl) phthalate adsorption in soil: New evidence from adsorption experiment data and quantum chemical simulation // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 10. P. 772:144980.

PHTALATES IN SEDIMENTS OF BAIKAL REGION LAKES

E. P. Nikitina^{a, #}, V. V. Taraskin^a, O. D. Budaeva^a, V. G. Shiretorova^a, Ts. Zh. Bazarzhapov^a, S. V. Bazarsadueva^a, E. Ts. Pintaeva^a, L. D. Radnaeva^a, and Academician of the RAS A. K. Tulokhonov^a

^aBaikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation

[#]E-mail: lenauude@mail.ru

Phthalates are one of the most common pollutants, the concentrations of which in the environment in the near future, according to scientists, will only grow. High concentrations of these substances pose a serious threat to water bodies, especially for lake ecosystems, which are characterized by slow water exchange and accumulate pollutants faster, thereby reflecting anthropogenic load and environmental changes. The paper presents for the first time the results of determining the phthalate content in the bottom sediments of lakes Arangatui, Bormashovoe, Dukhovoe, Kotokel, Shchuchye. The total content of 6 phthalates varied from 51 to 2222 mkg/kg of dry weight, while the highest concentrations were noted for central stations. The distribution profile of phthalates in the bottom sediments of lakes is basically quite similar – DBP (average content of 213 mkg/kg) and DEHP (189 mkg/kg) prevailed. It is noted that the accumulation of the studied substances occurs mainly in silty sediments, which is indicated by medium and high positive correlations between phthalates, granulometric composition, the content of organic carbon and heavy metals. The high levels of individual phthalates in the sediments of the studied lakes indicate the need to study in detail the sources and distribution mechanisms in the system of “water-bottom sediments”.

Keywords: phthalates, Arangatui, Bormashovoe, Dukhovoe, Kotokel, Shchuchye, sediments granulometric composition, organic carbon, heavy metals