СОДЕРЖАНИЕ

_

Том 67, номер 8, 2022

Чарнокиты центральной части Анабарского щита: распространение, петрогеохимический состав, возраст и условия формирования А. Д. Ножкин, О. М. Туркина, Е. Б. Сальникова, И. И. Лиханов, К. А. Савко	703
Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов кайнозойских золоторудных месторождений В. Ю. Прокофьев, В. Б. Наумов, О. Ф. Миронова	717
Органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент в процессах переноса ЭПГ и золота И. В. Кубракова, С. Н. Набиуллина, Д. В. Пряжников, М. С. Киселева	741
Кероген верхнеюрских отложений Западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба <i>А. П. Родченко</i>	750
Особенности аккумулирования металлов растениями и активность почвенных ферментов в условиях металлогенических районов Северного Кавказа В. В. Ермаков, С. Ф. Тютиков, А. П. Дегтярев, У. А. Гуляева, В. Н. Данилова	766
Особенности распределения ¹³⁷ Сs в почвенно-моховом покрове элементарных ландшафтно-геохимических систем <i>Д. И. Долгушин, Е. М. Коробова</i>	773
Радиационная оценка сапропелевых отложений малых озер Барабинской низменности и Кулундинской равнины (Западная Сибирь) В. Д. Страховенко, Е. А. Овдина, И. Н. Маликова, Г. И. Малов	787

ЧАРНОКИТЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ АНАБАРСКОГО ЩИТА: РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ВОЗРАСТ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2022 г. А. Д. Ножкин^{*a*, *}, О. М. Туркина^{*a*, *b*, **, Е. Б. Сальникова^{*c*, ***}, И. И. Лиханов^{*a*, ****}, К. А. Савко^{*d*, *e*, *****}}

^а Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^b Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия ^c Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^d Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия ^e Российский государственный геологоразведочный университет, Старооскольский филиал,

ул. Ленина, 14/13, Белгородская обл., Старый Оскол, 309530 Россия

*e-mail: nozhkin@igm.nsc.ru **e-mail: turkina@igm.nsc.ru ***e-mail: e.b.salnikova@ipgg.ru ****e-mail: likh@igm.nsc.ru ****e-mail: likh@igm.nsc.ru тоступила в редакцию 04.08.2021 г. После доработки 30.11.2021 г. Принята к публикации 08.12.2021 г.

Представлены геологическая позиция, U-Pb возраст монацита и состав чарнокитов центральной части Анабарского щита. Чарнокиты локализованы в блоке, палеопротерозойских метаосадочных пород, метаморфизованных в гранулитовой фации. Этот блок включает глиноземистые сланцы, в том числе сапфиринсодержащие, и гиперстеновые плагиогнейсы, типичные для далдынского гранулитового комплекса архейского возраста. Умеренно калиевые чарнокиты образуют небольшие гнезда и линзы в гиперстеновых плагиогнейсах, унаследуют их гнейсовидность и связаны с ними постепенными переходами. Высококалиевые чарнокиты слагают крупные жильные тела с секущими контактами. Чарнокиты, различающиеся по структурному положению, имеют близкий возраст (около 1980 млн лет) и отделены по времени от образования метаосадочных пород, возраст которых оценивается 2.4-2.5 млрд лет. Гиперстеновые плагиогнейсы соответствуют магматическим породам преимущественно среднего состава, а чарнокиты имеют состав гранодиоритов и гранитов. В сравнении с плагиогнейсами чарнокиты обогащены Th, легкими РЗЭ, Zr, Nb, Rb и Ba. Гиперстовые плагиогнейсы и чарнокиты характеризуются сильно фракционированным распределением РЗЭ с ростом (La/Yb), и появлением Eu минимума в чарнокитах. Согласно геохимическим данным и близкому изотопному Nd составу высококалиевые чарнокиты могли образоваться при высокотемпературном плавлении гиперстеновых плагиогнейсов. Формирование чарнокитов (~2.0 млрд лет) осуществлялось субсинхронно с палеопротерозойским гранулитовым метаморфизмом и внедрением интрузивных гранитов в коллизионных зонах. Все эти процессы обусловлены аккрешией раннедокембрийских террейнов в структуру Сибирского кратона. Процессы чарнокитообразования развиваются среди метаосадочной толщи и гиперстеновых плагиогнейсов, испытавших складчатые деформации и мигматизацию, и завершают формирование гранулитового комплекса Анабарского щита.

Ключевые слова: чарнокиты, структурное положение, палеопротерозой, петрогеохимия, Анабарский щит **DOI:** 10.31857/S0016752522080052

введение

Древнейшие чарнокит-гранулитовые комплексы, широко развитые на щитах, дают ценную информацию о составе, росте и эволюции континентальной коры, сформированной на ранних этапах развития Земли. Анабарский щит является северным выступом кристаллического фундамента Сибирской платформы, окаймленным пологозалегающими отложениями верхнего проте-



Рис. 1. Схема геологического строения Анабарского щита (Архей..., 1988: Розен и др., 2000) с изменениями. *1–3* анабарский комплекс: *1* – далдынская, *2* – верхнеанабарская, и *3* – хапчанская серии; *4–6* – породы коллизионных зон: *4* – анортозиты, *5* – тектониты, мигматиты, *6* – гранитоиды; *7* – геологические границы; *8* – зоны глубинных разломов – главные (*a*): М – Маганская, К – Котуйканская, Б – Билляхская, ГА – Главный Анабарский разлои, второстепенные (*б*); *9* – преобладающие направления падения пород. Цифрами (1–7) показаны исследованные участки. Квадрат у цифры 3 показывает местоположение блока палеопротерозойских метаосадочных пород, ассоциирующих с чарнокитами с U-Pb возрастом монацита ~2 млрд лет (пробы А-36-88 и А-58-88) и гранулитами далдынского комплекса.

розоя и нижнего палеозоя. Преобладающая часть площади щита сложена раннедокембрийскими породами гранулитовой фации. объединяемыми в далдынскую и верхнеанабарскую серии архейского возраста и раннепротерозойскую хапчанскую серию (Архей..., 1988). Далдынская и верхнеанабарская серии образованы преимущественно гиперстеновыми плагиогнейсами и полчиненными двупироксен-плагиоклазовыми кристаллосланцами (метабазитами). Среди них встречаются прослои и линзы метаультрабазитов, кварцитов, местами горизонты глиноземистых биотит-гранат-гиперстеновых, биотит-кордиеритовых пород и кальцифиров. Резко выраженных различий между этими сериями нет, очевидно поэтому образования далдынской и верхнеанабарской серий объединены в один далдынский комплекс (Турченко, Розен, 2012). Хапчанская серия включает метаосадочные гранатовые гнейсы, прослои метакарбонатных и известково-силикатных пород и редкие горизонты гиперстеновых плагиогнейсов и пироксенплагиоклазовых кристаллосланцев (Вишневский, Турченко, 1986).

В структуре Анабарского щита выделяется три террейна (с запада на восток): Маганский, Далдынский и Хапчанский, разделенных Котуйканской и Билляхской тектоническими (структурными) зонами, в которых развиты крупные блоки пород гранулитовой фации, испытавшие ретроградный амфиболитовый метаморфизм и местами милонитизацию, а также мигматиты, гранитоиды и анортозиты (рис. 1). Кристаллические породы Анабарского щита перекрыты неметаморфизованным мезопротерозойским терригенно-карбонатным чехлом в составе мукунской и билляхской серий, которые древнее 1.5 млрд лет (Петров, 2014; Зайцева и др., 2016; Горохов и др., 2019).

U-Pb возраст исходного субстрата гиперстеновых плагиогнейсов далдынской серии оценивает-

ся не менее 3.32 млрд лет, а гранулитового метаморфизма — 2.7 и \sim 1.97 млрд лет (Бибикова и др., 1988; Розен, 1990). Магматические ядра циркона из гранулитов обнаруживают возраст 3050 ± 12 и 3012 ± 15 млн лет (Гусев и др., 2012). Наиболее древние породы недавно обнаружены на севере Анабарского щита (Гусев и др., 2020). Здесь гиперстеновые плагиогнейсы далдынской серии имеют U-Pb возраст циркона 3.34 млрд лет, а для 7 зерен циркона, выделенных из ассоциирующих линз мафических плагиоклазовых кристаллосланцев, получен эо-палеоархейский возраст. Протолиты карбонатно-гнейсовой ассоциации хапчанской серии были сформированы 2.5–2.4 млрд лет назад и метаморфизованы в условиях гранулитовой фации на рубеже 1.97 млрд лет (Бибикова и др., 1988: Злобин, 1988). Палеопротерозойский конкордантный U-Pb возраст получен для двупироксеновых плагиокристаллосланцев (2095 ± 10 млн лет) и двупироксеновых плагиогнейсов (2030 ± 17 млн лет) гранулитов Хапчанского пояса, обнажающихся в приустьевой части р. Хапчан (Гусев и др., 2021). Хапчанский пояс интерпретируется как ювенильный надсубдукционный комплекс (Гусев и др., 2021).

Эти данные свидетельствуют о возрастной и вешественной неоднородности комплексов Анабарского щита, что подтверждается установленными нами в центральной части щита среди гранулитов далдынского комплекса блока метаосадочно-вулканогенных пород полициклического развития, включающих глиноземистые сапфиринсодержащие кристаллосланцы. Время формирования глиноземистых метаосадочных и ассоциирующих с ними магматических пород можно оценить в интервале 2.5-2.4 млрд лет (Ножкин и др., 2019). Сапфиринсодержащие кристаллосланцы ассоциируют с биотит-гранат-силлиманитовыми гнейсами (метапелитами), повышеннотитанистыми субщелочными метабазитами, а также впервые здесь нами выявленными гиперстен-двуполевошпатовыми умереннокалиевыми и высококалиевыми чарнокитами. В отличие от гранулитов далдынской и верхнеанабарской серий метаосадочные породы и субщелочные метабазиты обогащены К, Rb, Ba, Th, легкими РЗЭ (Ножкин и др., 2019). Палеопротерозойские метаосадочные породы с возрастом около 2.1 млрд лет выявлены (Gusev et al., 2020) среди преобладающих архейских толщ далдынского комплекса и в другом районе Анабарского щита, что также свидетельствует о тектонической неоднородности этого комплекса.

Совершенно неисследованными в палеопротерозойской ассоциации глиноземистых пород с субщелочными метабазитами и гиперстеновыми плагиогнейсами далдынского комплекса, как и в целом на Анабарском щите, являются чарнокиты весьма характерные породы для гранулитовых комплексов древних кратонов, формирующиеся в процессе последующего преобразования гиперстеновых гнейсов. Целью настоящей работы является исследование состава, возраста и условий образования чарнокитов.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ЧАРНОКИТОВ

Изучено несколько участков выходов гранулитов в пределах Анабарского щита (рис. 1). Шесть из них (участки 1-5 и 7) расположены в центральной части щита, в 25-50 км севернее долиты р. Куонамка. Один участок находится на северозападе щита в левобережье р. Кюнгктой–Рассоха. На пяти участках развиты гранулиты далдынской и верхнеанабарской серий архея. Состав пород на участке 3 существенно отличается, где они в основном представлены гранулитами раннего палеопротерозоя (Ножкин и др., 2019). На исследованных участках чарнокиты распространены весьма неравномерно и не повсеместно. Например, на участке 7 (истоки р. Баты), сложенном гиперстеновыми плагиогнейсами и двупироксенплагиоклазовыми кристаллосланцами верхнеанабарской серии в соотношении 5:1, проявлений чарнокитов не обнаружено. На участках 1 и 2, представленных гиперстеновыми плагиогнейсами и основными кристаллосланцами с прослоями кварцитов, кальцифиров и силлиманитовых гнейсов далдынского комплекса, наблюдаются отдельные маломощные (до 0.1-0.2 м) жилы и гнезда чарнокитов. Чарнокиты отмечены на участке 4 среди гиперстеновых плагиогнейсов и основных кристаллосланцев верхнеанабарской серии. Тонкие жилы мощностью до 10 см и гнезда до 1.5 м в поперечнике чарнокитов наблюдаются среди гиперстеновых плагиогнейсов и метабазитов далдынской и верхнеанабарской серий на участке 5 в верховьях р. Налим-Рассоха (Метаморфические..., 1990). Минеральный состав гнезд чарнокитов и их структурные особенности связаны постепенными переходами с вмещающими гиперстеновыми плагиогнейсами. На участке 6 гиперстен-плагиоклазовые гнейсы с фрагментами слоев метабазитов верхнеанабарской серии обнажены на расстоянии 300 м в скалистом ложе ручья Хас-Торутах. Чарнокитов среди гиперстеновых плагиогнейсов не отмечено.

Наиболее широко чарнокиты развиты на участке 3, расположенном в верховьях левых притоков рек Кюкюр—Хатырык и Котуйкан. В районе исследования гранулитовый комплекс представлен гиперстеновыми плагиогнейсами с пластовыми телами двупироксен-плагиоклазовых кристаллослацев (метабазитов), а также маломощными прослоями глиноземистых гранат-, силлиманит-, кордиеритсодержащих пород (Ножкин и др., 2019). Среди них наблюдаются линзообразные тела и небольшие массивы среднезернистых двупироксен-плагиоклазовых метадиоритов, метагаббро-диоритов и пироксенитов. В детально изученном разрезе, вскрытом в цирке в истоках р. Джархан–Сарыга, наблюдается чередование прослоев (0.2-1 м) чарнокитов гранит-лейкогранитного состава и двупироксен-плагиоклазовых метабазитов с более мощными (1-4 м) жильными телами чарнокитов гранодиорит-гранитного состава. Среди чарнокитов развиты маломощные прослои глиноземистых гранатсодержащих гнейсов и высокоглиноземистых биотит-гиперстен-кордиерит-сапфириновых, биотит-гранат-силлиманитовых сланцев, единичные пласты полевошпатовых кварцитов. Глиноземистые гнейсы и основные кристаллосланцы тонкополосчатые, гиперстеновые плагиогнейсы мигматизированы и пересечены дайками субщелочных метабазитов, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации (Розен, Сычкина, 1990; Ножкин и др., 2019).

В пределах этого же участка 3 среди полосчатых мигматизированных гиперстеновых плагиогнейсов и двупироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев широко развиты желтовато-серые средне-крупнозернистые чарнокиты в ассоциации с жильными розовыми гиперстеновыми лейкогранитами, грубозернистыми пегматоидными гранитами и гнейсогранитами. Здесь же отмечены небольшие секущие тела среднезернистых массивных диоритов и габбро-диоритов, которые содержат ксенолиты мигматизированных полосчатых гиперстеновых плагиогнейсов. Кроме того, в кварцевых диоритах наблюдается развитие порфиробласт калиевого полевого шпата, а также секушие прожилки, линзы, гнезда грубозернистых кварц-полевошпатовых (с биотитом и гиперстеном) пегматоидов. В ассоциации с диоритами и габбро-диоритами отмечены дайки субщелочных метабазитов, которые секут габбро-диориты, а сами дайки секутся гиперстеновыми лейкогранитами и пегматоидными (Кв + Пл + Кпш + Гип + Би) гранитами. Здесь и далее в тексте приняты следующие сокращения названий минералов: Кв – кварц, Пл – плагиоклаз, Кпш – калишпат, Гип – гиперстен, Би – биотит, Ап – апатит, Мон – монацит, Сил – силлиманит, Шп – шпинель, Руд – рудный минерал.

На юго-восточном склоне вышеотмеченного цирка (истоки р. Джархан-Сарыга) наблюдаются пластообразные тела лейкократовых гиперстендвуполевошпатовых чарнокитов (Гип + Пл + + Кпш + Кв + Ап + Мон + Руд) мощностью до 4— 5 м в ассоциации с полосчатыми мигматизированными гиперстеновыми плагиогнейсами, тонкими (0.1–0.3 м) прослоями двупироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев и горизонтами полевошпатовых кварцитов. В скальном обнажении отчетливо видно, что мигматизированные плагиогнейсы секутся дайкой субщелочных метабазитов, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации (Розен, Сычкина, 1990).

На северо-западном склоне в нижней части обнажается толща метатерригенных глиноземистых сланцев (Гр + Би + Сил + Шп + Кв + Пл + + Кпш + Гип), основных кристаллосланцев, плагиогнейсов, содержащая чарнокиты. Среди чарнокитов отмечены гнейсограниты и пегматоиды. Выше по склону метаосадочная толща представлена гранат-гиперстеновыми, гранат-сапфиринкордиеритовыми кристаллосланцами, диопсидовыми кальцифирами, мигматизированными плагиогнейсами и чарнокитами, содержащими прослои пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев. Далее наблюдаются гранитизированные породы гнейсограниты с биотитом и гиперстеном и гиперстеновые лейкограниты. Мощность тел чарнокитов здесь достигает 5-8 м, гнейсогранитов - 4-5 м, гиперстеновых плагиогнейсов с прослоями основных кристаллосланцев – 25–30 м.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержание главных и редких элементов определены в Центре коллективного пользования ИГМ СО РАН методом РФА на рентгеноспектральном анализаторе VRA – 20R и методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения Element (Finigan Mat) с ультразвуковым распылителем U-5000ATt. Пределы обнаружения редкоземельных и высокозарядных элементов от 0.005 до 0.1 мкг/г. Точность анализа составляет 2– 7 отн. % (Likhanov, Santosh, 2019; Ножкин и др., 2019). Отдельные пробы проанализированы нейтронно-активационным методом.

Выделение монацита проводилось в Аналитическом центре ИГМ СО РАН по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей и ручного отбора зерен под бинокулярным микроскопом. Последующее изучение монацита осуществлялось в лаборатории ИГМ СО РАН и Воронежского госуниверситета. Химическое разложение и выделение U и Pb выполнялось по модифицированной методике Т.Е. Кроу (Krogh, 1973). Для изотопных исследований монацита использовался трассер ²³⁵U-²⁰²Pb. Определение изотопного состава Рь и U монацита выполнено на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON ТІ в статическом режиме. Уровень холостого опыта за период исследований не превышал 10 пг Рb. Обработка экспериментальных данных проводилась при помощи программ PbDAT (Ludwig, 1991) и "ISOPLOT" (Ludwig, 1999). При расчете возрастов использованы общепринятые значения констант распада урана (Steiger, Jager, 1976). Поправки на обыкновенный свинец введены в соответствии с модельными величинами (Stacey, Kramers, 1975). Все ошибки приведены на уровне 2*б*. U-Pb изотопные исследования монацита выполнены в ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург) (соавтор Е.Б. Сальникова)

Определение концентраций и изотопного состава Sm и Nd проведено в Геологическом институте КНЦ РАН (г. Апатиты, аналитик П.А. Серов) на семиканальном масс-спектрометре Finigan Mat (RPQ) в статическом двухленточном режиме с использованием рениевых и танталовых лент по методике, описанной в работе (Баянова, 2004), а также в статье (Ножкин и др., 2019).

ПЕТРОГРАФИЯ ГИПЕРСТЕНОВЫХ ГНЕЙСОВ И ЧАРНОКИТОВ

На участке 3 чарнокиты развиты в толще чередующихся гиперстеновых плагиогнейсов, пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев с отдельными пачками и горизонтами кварцитов и глиноземистых силлиманит-, кордиерит- и сапфиринсодержащих пород.

Гиперстеновые плагиогнейсы это светло-серые лейкократовые и мезократовые средне-мелкозернистые породы, полосчатого, реже массивного облика. Полосчатость обусловлена чередованием лейкократовых и мелонократовых полос шириной от 1-2 мм до 2-4 см, образованных одной и той же ассоциацией минералов, но с разными количественными соотношениями между ними. Наряду с полосчатыми присутствуют неоднородные по структуре плагиогнейсы с крупными зернами кварца и полевого шпата, которые могут быть подплавленными исходными породами. Структура пород гранобластовая. Породы сложены минеральной ассоциацией Гип + Би + Пл + + KB ± Кпш. Доминирующим в породе является ортопироксен, его содержание изменяется от 5 до 30-40 об. %, нередко он в различной степени замещен бурым биотитом. Биотит также встречается и в виде отдельных параллельно ориентированных пластинок, плеохроирующих в краснокоричневых тонах и подчеркивающих гнейсовидность пород. Плагиоклаз имеет антипертитовое строение. Калиевый полевой шпат образует антипертитовые вростки, реже мелкие зерна в интерстициях кварца и плагиоклаза. Акцессории представлены апатитом, цирконом и рудным (магнетит и ильменит).

Чарнокиты это желтовато- или розовато-серые среднезернистые гиперстен-двуполевошпатовые породы массивного сложения, изредка гнейсовидные. Они характеризуются минеральной ассоциацией Гип + Би + Пл + Кпш + Кв. Акцессорные минералы чарнокитов это апатит, циркон, монацит и рудный, встречается гранат. Калиевый полевой шпат обычно представлен ортоклаз-пертитом. В плагиоклазе нередко развиваются мирмекиты. По минеральному составу и структурным особенностям чарнокиты соответ-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

ствуют гиперстеновым и биотит-гиперстеновым гранитоидам — гранодиоритам и гранитам с повышенным относительно плагиогнейсов содержанием калиевого полевого шпата. Для них характерны гранитовая (гипидиоморфнозернистая), изредка гранобластовая структуры. Содержание гиперстена (в об. %) в среднем составляет 10-20%, реже 5-7%, а биотита от 3–5 до 10%. Поздний бурый биотит обычно замещает гиперстен, а ранний красно-коричневый наблюдается в виде чешуек в кварц-полевошпатовом агрегате. Биотит наиболее характерен для перекристаллизованных чарнокитов с гнездами, линзами, прожилками кварц-полевошпатовых ± гиперстен крупнозернистых пегматоидных образований, которые являются более поздней, наложенной на чарнокиты минеральной ассоциацией, иногда включающей микроклин и сфен.

Судя по наличию у ряда тел чарнокитов резких секущих контактов и содержанию в них ксенолитов мигматизированных гиперстеновых плагиогнейсов, чарнокиты являются продуктом кристаллизации расплава, инъецирующего плагиогнейсы. Но наряду с такими телами присутствуют гиперстен-двуполевошпатовые чарнокиты другого типа. Они образуют гнезда, линзы, небольшие неправильной формы тела с нечеткими, постепенными приконтактовыми переходами во вмещающие гиперстеновые плагиогнейсы. Это могут быть продукты кристаллизации неперемещенного расплава. Минеральный состав их аналогичен таковому секущих тел чарнокитов и отвечает гранитам и лейкогранитам.

ГЕОХИМИЯ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПЛАГИОГНЕЙСОВ И ЧАРНОКИТОВ

Гиперстеновые плагиогнейсы обладают широким диапазоном содержаний SiO₂ (от 56 до 71 мас. %) и соответствуют магматическим породам преимущественно среднего состава, тогда как чарнокиты имеют состав гранодиоритов и гранитов (SiO₂ = 64-70 мас. %). (табл. 2, рис. 3а). Все породы характеризуются общими трендами с обратной корреляцией между SiO₂ и MgO, FeO*, TiO₂ (рис. 3б). Распределение щелочных элементов более вариабельно, породы относятся как к нормальному, так и субщелочному ряду с тенденцией роста содержания К2О от плагиогнейсов (0.77-1.43 мас. %) к чарнокитам (1.8-6.2 мас. %). Жильные тела чарнокитов высококалиевые (K₂O = = 4.3-6.2 мас. %). Небольшие неправильной формы тела чарнокитов с постепенными приконтактовыми перезодами во вмещающие гнейсы умеренно калиевые ($K_2O = 1.8-4.1$ мас. %). Все породы относятся к магнезиальной серии $(FeO^*/(FeO^* + MgO) = 0.61-0.8)$ по (Frost et al., 2001).



Рис. 2. Диаграммы с конкордией для монацита из чарнокитов центральной части Анабарского щита.

Содержание таких сильно некогерентных элементов как Th и легких РЗЭ резко возрастает от плагиогнейсов к чарнокитам (табл. 2). Вместе с тем обе группы пород характеризуются сходным сильно фракционированным распределением РЗЭ с увеличением $(La/Yb)_n$ от 13–35 до 302 от плагиогнейсов к чарнокитам за счет роста концентраций легких лантаноидов (табл. 2, рис. 4а, 4в) Плагиогнейсы имеют слабо выраженные аномалии Eu (Eu/Eu* = 1.04–0.77), тогда как чарнокиты – от-



Рис. 3. Диаграммы SiO₂-Na₂O + K₂O, SiO₂-MgO + FeO* + TiO₂ для гиперстеновых плагиогнейсов и чарнокитов. 1 – гиперстеновые плагиогнейсы, 2 – чарнокиты.

четливый Еи минимум (Eu/Eu^{*} = 0.66–0.45). Аналогично легким РЗЭ концентрации Th увеличиваются от крайне низких в плагиогнейсах (0.2– 3.0 ppm) до аномально высоких (29–111 ppm) в чарнокитах. Содержание Zr, Nb, Rb, Ba также в целом выше в чарнокитах, тогда как Sr ниже в сравнении с плагиогнейсами (рис. 46, 4г). Мультиэлементные спектры плагиогнейсов и чарнокитов имеют сходную конфигурацию, различаясь обеднением Th и преимущественно положительной аномалией Sr для плагиогнейсов и, напротив, максимумом по Th и более резким обеднением Ti и Sr для чарнокитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ U-РЬ ДАТИРОВАНИЯ ЧАРНОКИТОВ

Для изотопно-геохронологического исследования был выделен монацит из проб жильного чарнокита (А-58-88) и гиперстенсодержащего двуполевошпатового чарнокита из линзовидного обособления среди плагиогнейсов (А-36-88). Пробы отобраны из скальных обнажений соответственно на СЗ и ЮВ склонах цирка в истоках ручья Джархан–Сарыга. Чарнокит (А-58-88) представляет собой желтовато-серую равномерно мелкозернистую породу. Его минеральная ассоциация включает Кв + Пл + Кпш + Би + Гип и акцессорные минералы – монацит, циркон, апатит, рудный. Калиевый полевой шпат представлен ортоклаз-пертитом. Ортопироксен частично замещен биотитом, содержание которого составляет около 10%. По составу порода отвечает натрий-калиевому гранодиориту. Чарнокиты в виде пластообразных тел с резкими контактами залегают в толще чередующихся гиперстеновых пла-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

гиогнейсов, высокоглиноземистых гнейсов и пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев. Проба А-36-88 — это биотитовый среднезернистый гранитоид с реликтами ортопироксена и минеральной ассоциацией Би + Гип + Пл + Кпш + Кв + Руд. Порода содержит акцессорные минералы – апатит, ширкон и монацит. Данный чарнокит в виде линзы залегает в полосчатой мигматизированной толще чередующихся гиперстеновых плагиогнейсов и пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцах. Плагиогнейсы содержат полосы (мощностью 2-4 см) кварц-полевошпатового пегматоидного материала. Мигматизация сопровождается перекристаллизацией гнейсов с укрупнением зерен, вплоть до формирования пегматоидов. Характерно, что гиперстенсодержащие граниты, подобные образцу А-36-88, не подвергаются мигматизации. По составу порода отвечает натрий-калиевому граниту. Эти чарнокиты образуют наряду с линзами крупные гнезда гиперстенсодержашего биотит-кварц-полевошпатового состава.

Акцессорный монацит, выделенный из двух проб (А-58-88 и А-36-88) представлен прозрачными и полупрозрачными кристаллами желтого цвета размером от 50 до 300 мкм. Для изотопного анализа из каждой пробы были использованы по три микронавески (4–8 кристаллов) монацита. Исследованный монацит из пробы А-58-88 незначительно дискордантен (0.7–3.0%) или имеет конкордантный возраст (рис. 26, № 17, табл. 1) – 1983 ± 5 млн лет (СКВО-0.57), вероятность конкордантности равна 0.45. Конкордантный возраст одной из фракций совпадает в пределах погрешности со средним значением возраста (207 Pb/ 206 Pb) трех проанализированных микронавесок, которое составляет 1981 ± 6 млн лет.

НОЖКИН и др.



Рис. 4. Редкоземельные и мультиэлементные спектры для гиперстеновых плагиогнейсов и чарнокитов. а–б – гиперстеновые плагиогнейсы, в–г – чарнокиты.

Монацит из пробы A-36-88 характеризуется незначительной возрастной дискордантностью (1.2–1.9%), а среднее значение его возраста (207 Pb/ 206 Pb) составляет 1982 ± 6 млн лет (СКВО = = 2.5) (рис. 2a).

Полученные данные показывают, что гиперстен-двуполевошпатовые чарнокиты, отличающиеся по условиям залегания и составу, имеют одинаковый палеопротерозойский возраст, около 1982 млн лет и существенно оторваны по времени от формирования глиноземистых метаосадочных пород, которое оценивается около 2.4— 2.5 млрд лет (Ножкин и др., 2019), и очевидно ассоциирующих с ними метамагматических пород.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Связь чарнокитообразования с палеопротерозойскими аккреционно-коллизионными событиями. Возраст чарнокитов (1982 ± 6 млн лет), определенный U-Pb методом по монациту, позволяет связывать их формирование с палеопротерозойской эволюцией коры Анабарского щита. Время основных палеопротерозойских метаморфических событий в далдынском комплексе определено U-Pb методом по циркону и находится в интервале 1990 \pm 12–1971 \pm 12 млн лет (Гусев и др., 2012), что соответствует возрасту чарнокитов.

Наиболее интенсивно и многократно палеопротерозойские магматические и метаморфические процессы проявились в зонах глубинных разломов. Согласно тектонической схемы О.М. Розена (Розен и др., 2000) в строении Анабарского щита выделяются Маганский и Даллынский гранулито-гнейсовые террейны Анабарской провиншии и Хапчанский террейн (складчатый пояс) Оленекской провинции. Границами террейнов служат коллизионные зоны или зоны тектонического меланжа (Розен и др., 2000; Розен, 2003; Гусев и др., 2013). Котуйканская зона разделяет Маганский и Далдынский террейны, а Билляхская – Далдынский и Хапчанский. Ширина их составляет от 10-30 до 60-70 км, длина – более 200 км. Простирание зон согласное с простиранием архейских складчатых структур, падение крутое на СВ. Из геолого-структурных наблюдений следует, что раннедокембрийские комплексы по этим зонам были надвинуты на запад и юго-запад (Метаморфические..., 1990; Архей..., 1988). Ведущая роль в их формировании принадлежит тектоническим перемещениям соседних блоков, рассланцеванию, милонитизиции и явлениям диафтореза.

Размерная	Навеска,				Изоте	опные отноп	тения		ž	Bo	зраст, млн л	eT
фракция (мкм) и число зерен	ML	Pb, MKT/T	U, MKT/F	$^{206} Pb/^{204} Pb$	$^{207}\mathrm{Pb}/^{206}\mathrm{Pb}^{\mathrm{a}}$	$^{208} Pb/^{206} Pb^{a}$	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	Kho	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
						A-36-88						
>100, 6 крист.	0.03	3.30	5	16053	0.2129 ± 6	0.1219 ± 1	5.9226 ± 72	0.3523 ± 2	0.97	1965 ± 2	1946 ± 2	1985 ± 1
>100, 5 крист.	0.07	1.60	9	8038	0.1218 ± 1	0.8436 ± 1	5.9488 ± 204	0.3542 ± 7	0.99	1968 ± 7	1955 ± 7	1983 ± 1
>100, 4 крист.	*	U/Pb	= 0.41	3605	0.1219 ± 1	0.8355 ± 27	5.9738 ± 69	0.3553 ± 2	0.96	1972 ± 2	1960 ± 2	1985 ± 1
	_	_		_		A-58-88		_	_	_	-	
>100, 8 крист.	0.12	3202.20	14	14128	0.1217 ± 1	0.8601 ± 1	5.8206 ± 102	0.3469 ± 3	0.98	1950 ± 3	1920 ± 3	1981 ± 1
>100, 8 крист.	0.03	1486.40	34	5506	0.1214 ± 1	0.0674 ± 3	5.9541 ± 70	0.3558 ± 2	0.95	1969 ± 2	1962 ± 2	1976 ± 1
>100, 5 крист.	*	U/Pb :	= 0.34	7754	0.1217 ± 4	0.0400 ± 2	6.0606 ± 387	0.3610 ± 13	1.00	1985 ± 13	1987 ± 13	1982 ± 1
Примечания. ^а – 1 * – навеска не опј	130ТОПНЫе Эеделялась	отношения ; Величины	(, скорректи 1 ошибок (2	прованные на о) соответству	бланк и обычи иот последнии	ный свинец; R м значащим ц	ho — коэффиц ифрам.	иент корреляг	уппо ии)	ок отношени	ій ²⁰⁷ Рь/ ²³⁵ U	$-^{206}$ Pb $/^{238}$ U;

Таблина 1. Результаты U-Pb изотопных исследований монацита из чарнокитов Анабарского шита

ГЕОХИМИЯ то

том 67 № 8

2022

ЧАРНОКИТЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ АНАБАРСКОГО ЩИТА

711

Компо	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ненты	A-12-88	A-128a- 90	A-55-88	A-9-88	A-29-88	A-19-88	A-58-88	A-70-88	A-56-88	A-71-88	A-36-88	A-34-88	A-62-88
SiO ₂	61.36	63.2	56.37	71.50	64.21	68.70	64.40	69.40	66.40	67.60	71.20	70.91	70.62
TiO ₂	0.651	0.53	0.89	0.309	0.596	0.48	0.84	0.32	0.64	0.52	0.19	0.32	0.25
Al_2O_3	16.84	17.85	16.14	14.89	16.05	14.80	16.70	15.10	15.30	16.60	15.30	14.86	14.58
Fe ₂ O ₃ *	6.20	4.70	11.24	3.65	6.18	4.25	5.16	3.23	4.90	4.13	2.60	3.04	3.39
MnO	0.10	0.06	0.13	0.07	0.11	0.04	0.05	0.03	0.04	0.07	0.03	0.04	0.04
MgO	3.58	1.72	4.14	0.85	2.70	1.32	1.61	1.24	1.32	1.35	0.97	1.16	1.65
CaO	5.99	4.92	7.00	3.86	5.22	1.79	2.71	1.84	2.34	3.78	1.88	2.75	1.69
Na ₂ O	3.84	5.02	2.54	3.31	3.82	2.43	3.35	2.89	2.14	3.91	2.93	3.35	2.97
K ₂ O	1.07	1.06	1.43	0.87	0.77	5.54	4.28	4.80	6.21	1.78	4.09	2.78	4.12
P_2O_5	0.151	0.266	0.249	0.065	0.124	0.10	0.22	0.04	0.18	0.11	0.05	0.096	0.034
П.п.п.	0.36	0.58	0.06	0.2	0.14	0.16	0.28	0.74	0.28	0.32	0.62	0.24	0.54
Сумма	100.20	99.91	100.30	99.65	99.96	99.80	99.80	99.60	100	100	100	99.55	99.89
Th	0.50	1.53	3.00	1.01	0.22	111	85	54	74	32	29	10	13
U	0.09	0.20	0.29	0.26	0.14	3.60	6.20	1.47	1.16	0.48	1.92	0.45	1.00
Rb	5	8	58	11	2	130	93	79	175	27	116	71	78
Ba	890	578	889	458	367	2700	2300	2650	2073	1470	1130	1173	2162
Sr	525	425	404	223	354	222	254	311	486	449	222	325	257
La	20	30	45	45	11	202	215	109	175	87	37	11	53
Ce	41	55	85	91	23	347	388	196	295	149	65	19	89
Pr	4.9	6.6	10.1	—	3.1	35	39	21		15.5	6.7	—	—
Nd	19.5	23	36	45	13.1	101	119	65	95	48	22	8	27
Sm	3.8	3.7	5.9	10.2	3.1	11.6	15.4	9.4	11.5	7	3.7	1.2	4.7
Eu	1.04	0.89	1.66	2	0.83	1.47	2	1.51	1.48	1.19	0.72	0.33	1.33
Gd	3.1	2.9	4.5	-	3.4	6.6	10.8	6.3	5.2	4.9	2.8	—	—
Tb	0.41	0.33	0.60	0.9	0.54	0.58	1.11	0.64	0.76	0.46	0.29	0.14	0.38
Dy	2.2	1.6	3.2	—	3.0	2	5.2	2.7	_	2.1	1.49	—	2.2
Ho	0.4	0.28	0.63	_	0.63	0.34	0.96	0.43	_	0.34	0.25	_	—
EI Tm	1.11	0.69	1.78	_	1./1	0.8	2.4	0.81	_	0.9	0.00	_	- 0.12
1111 Vh	0.10	0.1	0.24	_ 1 /	0.24	0.09	0.51	0.1	- 0.83	0.15	0.11	03	0.15
IU Lu	0.15	0.38	0.24	1.4	0.23	0.43	0.24	0.38	0.65	0.78	0.04	0.5	0.7
Zr	163	172	0.24 169	- 0.2	0.23 128	419	703	259	-	139	142		
Hf	3.8	44	37	3.8	3.2	10.6	16.9	69	10.2	34	3.8	14	3.6
Та	0.58	0.48	0.51	0.8	0.27	0.12	1.63	0.06	0.17	0.17	0.09	0.1	0.1
Nb	4	4.8	10.2	_	4.6	10.3	34	3.6	_	6	4.3	_	_
Y	11	8.3	18.6	_	19.0	8.2	27	10.5	_	9.8	8	_	_
Cr	104	209	66	28	73	589	24	19	35	18	10	36	25
Ni	78	69	31	15	37	86	14	19	22	15	25	27	13
Co	2	11	28	11	19.1	6.4	7.2	6	3	8.4	3.3	8	7
$(La/Yb)_n$	13.4	34.9	19.2	21.7	4.9	302.6	79.2	126.7	75.2	39.0	39.0	25	51
Eu/Eu*	0.90	0.80	0.94	1.04	0.77	0.47	0.45	0.57	0.59	0.66	0.66	—	—

Таблица 2. Содержания петрогенных (мас. %) и редких (ppm) элементов в гиперстеновых плагиогнейсах и чарнокитах центральной части Анабарского щита

Примечание. 1–5 – гиперстеновые плагиогнейсы; 6–13 – чарнокиты: 6–9 жильные, 10–13 линзовидные. Fe₂O₃* – общее железо. Прочерк – нет данных.

Время формирования Котуйканской зоны может быть оценено как постпозднеархейское на основании возраста гранулитового метаморфизма пород Далдынского террейна (2.76–2.6 млрд лет) (Розен и др., 1991; Гусев и др., 2013). Формирование и эволюция пород Котуйканской зоны продолжались и в раннем протерозое, о чем свидетельствует проявление гранулитового метаморфизма двупироксеновых кристаллосланцев на рубеже 1975 ± 13 млн лет, а также возраст гранитогнейсов — 1963 ± 16 и 1899 ± 14 млн лет и гранитов — 1858 ± \pm 6 млн лет, сформированных в этой зоне (Гусев и др., 2013). Время формирования Билляхской зоны оценено по времени гранулитового метаморфизма в Хапчанском террейне в его восточном надвинутом борту и составляет 1.97 ± 0.02 млрд лет (Бибикова и др., 1988; Розен и др., 2000), а также возраста монцодиоритов Билляхского массива и ассоциирующего дайкового комплекса (1983 ± 3 и 1971 ± 4 млн лет) (Смелов и др., 2012).

Приведенные данные показывают, что проявление гранулитового метаморфизма, сопровождавшееся образованием чарнокитов, в породах террейнов, разделенных коллизионными зонами, и формирование гранитоидов, в частности гранитогнейсов, в самих зонах происходили субсинхронно в раннем протерозое, около 2 млрд лет назад. Время метаморфизма и гранитообразования совпадают с формированием чарнокитов, и все эти процессы, включая чарнокитообразование, взаимосвязаны, поскольку обусловлены аккрецией раннедокембрийских террейнов в структуру Сибирского кратона. Показано (Donskava, 2020), что в северной части кратона аккреционные процессы происходили раньше ~2 млрд лет назад в сравнении с южной и юго-западной его окраинами, где эти события отвечают рубежу около 1.9-1.85 млрд лет.

Время образования чарнокитов в общей последовательности формирования гранулитового комплекса (участок 3). Ассоциация гранулитов, включающая широко развитые в ней чарнокиты, резко отличается от типичного набора пород далдынской и верхнеанабарской серий, сложенных в основном гиперстеновыми плагиогнейсами и основными двупироксен-плагиоклазовыми кристаллосланцами. Рассматриваемая ассоциация пород с чарнокитами представлена в сравнительно небольшом блоке (истоки рек Котуйкан и Кюкюр-Хатарык), но она демонстрирует резкую вещественную и геохимическую неоднородность гранулитов анабарского комплекса. Наряду с распространенными в регионе низкорадиоактивными гиперстеновыми плагиогнейсами (эндербитоидами), основными пироксен-плагиоклазовыми кристаллосланцами толеитовой серии (Rosen et al., 1989) в данном блоке развиты гиперстен-двуполевошпатовые чарнокиты гранитного состава с умеренно повышенным содержанием К (в среднем 3.2 мас. %) и

Th (21.0 ppm), но обедненные U (Th/U = 14.5) (Ножкин, Туркина, 1993; Ножкин и др., 2019). Они ассоциируют с субщелочными высококалиевыми чарнокитами гранодиорит-гранитного состава, отличающимися аномальной ториеносностью (Th = 74 ppm) и высоким Th/U отношением (22). Жильные тела чарнокитов мощностью более одного метра нередко содержат ксенолиты мигматизированных полосчатых плагиогнейсов и линзы пироксен-плагиолклазовых кристаллосланцев.

Высоко- и умеренно калиевые чарнокиты находятся в ассоциации с гиперстеновыми плагиогнейсами, а также метаосадочными породами - высокоглиноземистыми гранат- и силлиманит-кордиеритсодержащими ториеносными гнейсами, сапфиринсодержащими сланцами, кварцитами и кальцифирами, а также основными кристаллосланцами — метабазитами, интрузиями диоритов и габбро-диоритов, характеризующихся повышенным содержанием Ti, P, K, Ba, Sr и Th (Ножкин и др., 2019). Данный комплекс, ранее относился к килегирской толще далдынской серии (Геологическая..., 1975). Наши исследования показывают, что на этом участке по существу развиты два комплекса: более ранний, очевидно, архейский, представленный низкоралиоактивными низкокалиевыми гиперстеновыми плагиогнейсами с прослоями низкотитанистых пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев, и более поздний, палеопротерозойский, существенно метаосадочный (Ножкин и др., 2019). Первый из них мигматизирован, испытал складчатые деформации. Оба комплекса интрудированы телами диоритов и габбро-диоритов, а также дайками метабазитов субщелочного состава, обогащенных как и титанистые стратифицированные кристаллосланцы Ti, P, K, Ba, Sr, Th, Zr и Rb (Розен, Сычкина, 1990), и метаморфизованы в условиях гранулитовой фации. По результатам геотермометрии установлены Р-Т параметры формирования и эволюции сапфиринсодержащих гранулитов с пиковыми значениями ультравысокотемпературного UHT метаморфизма в диапазоне T = 920 - 1000°С при P = 9 - 11 кбар (Ножкин и др., 2019).

Процессы чарнокитообразования наложены на мигматизированную и испытавшую складчатость гиперстен-плагиогнейсовую, а также метаосадочную толщу с высокоглиноземистыми гнейсами и повышеннотитанистыми основными кристаллосланцами. Высокоториевые чарнокиты — это массивные однородные среднезернистые породы, незатронутые мигматизацией. Их выходы нередко сопровождаются парагенетической ассоциацией пегматоидов, биотит-гиперстеновых гнейсогранитов и лейкогранитов. Последние завершают процессы образования гранитоидов, содержащих гиперстен и развивающийся по нему биотит, и местами развиваются в диоритах и габбро-диоритах,

№ п/п	Номер образца	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$\varepsilon_{Nd}(t)$	T _{Nd} (DM), млн лет
1	A-36-88	2.7	18.39	0.0887	0.510588 ± 7	-12.6	3105
2	A-58-88	9.07	71.2	0.0770	0.510446 ± 5	-12.4	2997

Таблица 3. Sm-Nd изотопные данные для чарнокитов Анабарского щита

Примечание. $\varepsilon_{Nd}(t)$ рассчитано на 1980 млн лет.

образуя гнезда и линзы кварц-полевошпатовых пород с биотитом и гиперстеном. В отличие от высокоториевых и высококалиевых чарнокитов так называемые двуполевошпатовые гнейсы чарнокиты с умеренно повышенным содержанием К и Th наблюдаются в виде гнезд и линз в гиперстеновых плагиогнейсах и нередко унаследуют полосчатость и гнейсовидность последних.

Происхождение чарнокитов. Жильные высококалиевые и линзо-гнездообразные умереннокалиевые чарнокиты характеризуются близким изотопным Nd составом с $\varepsilon_{Nd}(t) - 12.4 \text{ и} - 12.6 \text{ и}$ модельным возрастом — $T_{Nd}(DM)$ равным 3.0—3.1 млрд лет (табл. 3). Изотопные данные свидетельствуют об источнике с длительной коровой предысторией. Их источником могли быть архейские плагиогнейсы верхнеанабарской и далдынской серий, которые согласно (Розен и др., 2000) имеют модельный Nd возраст ~3.0 млрд лет, а по данным (Гусев и др., 2017, 2019) находится в диапазоне 3.0—3.5 млрд лет.

Образование кислых высококалиевых расплавов как правило связано с плавлением сиалических коровых источников. Для чарнокитов Анабарского щита в пользу такой модели свидетельствуют: 1) умеренное до высокого содержание K_2O ; 2) обогащение некогерентными редкими элементами, прежде всего легкими РЗЭ и Th; 3) отрицательные $\varepsilon_{Nd}(t) - 12.4$ и -12.6 и величины $T_{Nd}(DM)$, отражающие плавление долгоживущего корового источника. Пространственная ассоциация с породами метаосадочной толщи, и близость модельного Nd возраста парагнейсов и чарнокитов (3.0-3.1 млрд лет) позволяют рассматривать эти породы в качестве потенциального источника кислого расплава. Вместе с тем этому противоречит отсутствие в чарнокитах граната, который согласно экспериментальным данным образуется в результате инконгруэнтного плавления биотита при $P \ge$ ≥ 5-8 кбар для глиноземистых граувакковых субстратов (Vielzeuf, Montel, 1994) (напомним, что давление при метаморфизме метаосадочных пород оценивается 9-11 кбар), а также повышенное содержание Sr (220-490 г/т), не типичное для пералюминивых гранитов S-типа (Whalen et al., 1987).

Другим потенциальным источником расплава для чарнокитов могут быть архейские гиперстеновые плагиогнейсы. Эти породы в сравнении с чарнокитами имеют более меланократовый состав, но сходный характер распределения РЗЭ с высоким (La/Yb)_n. В сравнении с плагиогнейсами чарнокиты обогашены некогерентными релкими элементами (Th, легкие РЗЭ, Rb, Ba, Zr, Nb), но обеднены Sr, тяжелыми РЗЭ, что согласуется с распределением редких элементов в расплаве, образованном из плагиогнейсового источника. Появление у чарнокитов отчетливого Еи минимума vказывает на наличие плагиоклаза среди реститовых фаз, а аномально высокие концентрации Th. легких РЗЭ и Zr в высококалиевых жильных чарнокитах - на полное плавление акцессорных минералов-носителей, таких как монацит циркон. О высокотемпературном характере высококалиевых жильных чарнокитов свидетельствуют температуры насыщения цирконием, рассчитанные по (Watson, Harrison, 1983) и составляющие 800-890°С. Можно предполагать, что автохтонные чарнокиты, образующие линзовидные обособления среди плагиогнейсов и имеющие более низкие концентрации Th, легких РЗЭ и Zr и соответственно более низкие температуры насыщения цирконием (740-750°C), формировались в ином температурном режиме. Таким образом, наиболее вероятным источником для образования чарнокитов были архейские гиперстеновые плагиогнейсы, чему не противоречит и близкий изотопный Nd состав: (T_{Nd}(DM) = 3.0-3.1 для чарнокитов и 3.0-3.5 млрд лет для плагиогнейсов (Розен и др., 2000; Гусев и др., 2017, 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Чарнокиты наиболее широко развиты в блоке, локализованном в центральной части Анабарского щита и сложенном преимущественно метаосадочными палеопротерозойскими породами, метаморфизованными в гранулитовой фации. Метаосадочные породы и чарнокиты включают отдельные горизонты гиперстеновых плагиогнейсов и двупироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев, типичных для далдынского гранулитового комплекса, имеющего архейский возраст.

2. Выделено два типа гиперстен-двуполевошпатовых чарнокитов: умеренно- и высококалиевые. Первые развиты в виде небольших линз и гнезд в гиперстеновых плагиогнейсах, связаны с ними постепенными приконтактовыми переходами и нередко унаследуют их полосчатость и гнейсовидность. Данные чарнокиты являются автохтонными или параавтохтонными. Второй тип чарнокитов слагает более крупные удлиненные или жильные тела с четкими секущими контактами, т.е. представляют инъекции расплава во вмещающие породы. В отличие от гиперстеновых плагиогнейсов эти чарнокиты равномерно-среднезернистые, массивной текстуры и не мигматизированы.

3. U-Pb методом определен палеопротерозойский возраст монацита из жильного чарнокита и чарнокита из линзовидного обособления среди плагиогнейсов. Чарнокиты, различающиеся по структурному положению, одновозрастны (1982 млн лет) и существенно оторваны по времени от глиноземистых метаосадочных пород, возраст которых оценивается ~2.4–2.5 млрд лет.

4. Гиперстеновые плагиогнейсы соответствуют магматическим породам среднего, реже кислого состава, тогда как чарнокиты имеют состав гранодиоритов и гранитов. От плагиогнейсов к умеренно и высококалиевым чарнокитам возрастают концентрации Zr, Nb, Rb, Ba и особенно Th и легких РЗЭ. Обе группы пород характеризуются сходным сильно фракционированным распределением РЗЭ с увеличением (La/Yb)_n и появлением Еи минимума для чарнокитов. Высоко- и умереннокалиевые чарнокиты имеют близкий Nd изотопный состав, свидетельствующий об коровом источнике. Согласно геохимическим и изотопным данным образование высококалиевых чарнокитов произошло в результате высокотемпературного плавления гиперстеновых плагиогнейсов.

5. Гранулитовый метаморфизм и образование чарнокитов происходили субсинхронно с формированием гранитоидов в коллизионных зонах на рубеже ~2 млрд лет. Все эти процессы обусловлены аккрецией раннедокембрийских террейнов в структуру Сибирского кратона.

6. Образование чарнокитов завершает формирование гранулитового комплекса Анабарского щита. Процессы чарнокитообразования накладываются на гиперстеновые плагиогнейсы, испытавшие мигматизацию и складчатые деформации, а также на метаосадочную толщу с высокоглиноземистыми гнейсами и повышеннотитанистыми метабазитами.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и проекта РНФ (№ 21-77-20018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архей Анабарского щита и проблемы ранней эволюции Земли (1988) (Под ред. М. С. Маркова). М.: Наука, 253 с.

Баянова Т.Б. (2004) Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 174 с.

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

Бибикова Е.В., Белов А.Н., Розен О.М. (1988) Изотопное датирование метаморфических пород Анабарского щита. Архей Анабарского щита и проблемы ранней эволюции Земли. М.: Наука, 122-133.

Вишневский А.Н., Турченко С.И. (1986) Общие закономерности геологии и минералогии. Строение земной коры Анабарского щита. М.: Наука, 17-38.

Геологическая карта СССР масштаба 1 : 200000. Серия Анабарская. Листы R-49-XIX, XX. Объяснительная записка (1975), А.А. Потуроев. М., 82 с.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Васильева И.М., Ризванова Н.Г., Липенков Г.В., Дубинина Е.О. (2019) Раннерифейская билляхская серия Анабарского поднятия (Северная Сибирь): изотопная С–О геохимия и Рb-Рb возраст доломитов. *Стратиграфия. Геол. корреляция.* **27**(5), С. 19-35.

Гусев Н.И., Руденко В.Е., Бережная Н.Г., Скублов С.Г., Морева Н.В., Ларионов А.Н., Лепехина Е.Н. (2012) Возраст гранулитов далдынской серии Анабарского щита. *Региональная геология и металлогения*. **52**, 29-38.

Гусев Н.И., Руденко В.Е., Бережная Н.Г., Скублов С.Г., Ларионов А.Н. (2013) Изотопно-геохимические особенности и возраст (SHRIMP II) метаморфических и магматических пород в Котуйкан-Монхолинской зоне Анабарского щита. *Региональная геология и металлогения.* **54**, 49-59.

Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н. (2017) Состав и соотношения ранне- и позднеархейских гранулитов в бекелехской толще Анабарского щита (Сибирский кратон). *Региональная геология и металлогения.* **70**, 17-35.

Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г. (2019) Свидетельства переработанной эоархейской коры на Анабарском щите (Сибирский кратон). *Региональная геология и металлогения*. **78**, 40-57.

Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Ларионов А.Н., Скублов С.Г. (2020) Реликты эоархейской континентальной коры Анабарского щита, Сибирский кратон. *Петрология*. **28**, 115-138.

Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г. (2021) Свидетельства субдукции палеопротерозойской океанической коры в Хапчанском поясе Анабарского щита Сибирского кратона. *Петрология*. **29**, 115-135.

Зайцева Т.С., Семихатов М.А., Горохов И.М., Сергеев В.Н., Кузнецов А.Б., Ивановская Т.А., Мельников Н.Н., Константинова Г.В. (2016) Изотопная геохронология и биостратиграфия рифейских отложений Анабарского массива, Северная Сибирь. *Стратигра*фия. *Геол. корреляция*. **24**(6) 3-29.

Злобин В.Л. (1988) Карбонатные и сопровождающие их породы. Архей Анабарского щита и проблемы ранней эволюции Земли. М.: Наука, 31-61.

Метаморфические комплексы Анабарского щита. Путеводитель геологической экскурсии (Под ред. Н.А. Богданова, К. Конди) (1990). М.: ИЛ АН СССР, 128 с.

Ножкин А.Д., Туркина О.М. (1993) *Геохимия гранулитов канского и шарыжалгайского комплексов*. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 223 с.

Ножкин А.Д. Лиханов И.И., Савко К.А., Крылов А.А., Серов П.А. (2019) Сапфиринсодержащие гранулиты Анабарского щита. *Геохимия*. 64(5), 486-502. Nozhkin A.D., Likhanov I.I., Savko K.A., Krylov A.A., Serov P.A. (2019 Sapphirine-bearing granulites of the Anabar shield. *Geochem. Int.* **57**(5), 524-539.

Петров П.Ю. (2014) Мукунский бассейн: обстановки, параметры палеосреды и факторы континентальной терригенной седиментации раннего мезопротерозоя (нижний рифей Анабарского поднятия Сибири). Литология и полезные ископаемые. **1**, 60-88.

Розен О.М. (2003) Сибирский кратон: тектоническое районирование, этапы эволюции. *Геотектоника*. **3**, 3-21.

Розен О.М., Сычкина О.Ф. (1990) Дайки субщелочных метабазитов в архейском гранулитовом комплексе Анабарского щита. *ДАН*. **312**(1), 192-196.

Розен О.М., Бибикова Е.В., Журавлев Д.З. (1991) Архейские гранулиты Анабарского щита (Северная Сибирь): геохимия и геохронология. Ранняя кора: ее состав и возраст. М.: Наука, 199-224.

Розен О.М., Журавлев Д.З., Суханов М.К., Бибикова Е.В., Злобин В.Л. (2000) Изотопно-геохимические и возрастные характеристики раннепротерозойских террейнов, коллизионных зон и связанных с ними анортозитов на северо-востоке Сибирского кратона. *Геология и геофизика.* **41**(2), 163-180.

Смелов А.П., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Березкин В.И., Кравченко А.А., Добрецов В.Н., Великославинский С.Д., Яковлева С.З. (2012) Возраст и продолжительность формирования Билляхской зоны тектонического меланжа, Анабарский щит. *Петрология.* **20**(3), 315-330.

Турченко С.И., Розен О.М. (2012) Минерагения Анабарского щита. Отечественная геология. **3**, 8-16.

Donskaya T.V. (2020) Assembly of the Siberian Craton: Constraints from Paleoproterozoic granitoids. *Precambrian Res.* **348**, 1055869.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* **42**, 2033-2048.

Gusev N.I., Sergeeva L.Yu., Skublov S.G. (2021) Dating the sedimentary protolith of the Daldyn Group quartzite, Anabar shield, Russia: new detrial zircon constraints. *Geosciences.* **10**, 10060208.

Krogh T.E. (1973) A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and rxtraction of U and Pb for isotopic age determination. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37**, 485-494.

Likhanov I.I., Santosh M. (2019) A-type granites in the western margin of the Siberian Craton: implications for breakup of the Precambrian supercontinents Columbia/Nuna and Rodinia. *Precambrian Res.* **328**, 128-145.

Ludwig K.R. (1999) ISOPLOT/Ex, Version 2.06. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Isochronology Special Publication*. **1a**, 49 pp.

Ludwig K.R. (1991) PBDAT: A computer program for processing Pb-U-Th isotope data, version 1.20. Reston, Virginia, *U.S. Geological Survey Open-File Report*. 88-542.

Rosen O.M., Condie K.C., Natapov L.M., Nozhkin A.D. (1994) Archean and Early Proterozoic Evolution of the Siberian Craton: a Preliminary Assessment. *Archean Crustal Evolution* (Condie K.C., Ed.). Amsterdam: Elsevier, 411-459.

Rozen O.M., Nozhkin A.D., Zlobin V.L., Rachkov V.B. (1989) Distribution of radioactive elements in the metamorphic rocks and evolution of the crust. *Int. Geol. Rev.* **31**(8), 780-791.

Stacey J.S., Kramers I.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**, 207-221.

Steiger R.H., Jager E. (1976) Subcomission of Geochronology: convension of the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 359-362.

Vielzeuf D., Montel J.M. (1994) Partial melting of metagreywackes. Part I. Fluid-absent experiments and phase relationships. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 375-393.

Watson E.B., Harrison T.M. (1983) Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**, 295-304.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. (1987) A-type granite: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 407-419.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮИДОВ КАЙНОЗОЙСКИХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2022 г. В. Ю. Прокофьев^{а,} *, В. Б. Наумов^{b,} **, О. Ф. Миронова^b

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vpr@igem.ru **e-mail: naumov@geokhi.ru Поступила в редакцию 29.07.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принята к публикации 15.12.2021 г.

Завершено обобщение литературных данных о физико-химических параметрах и особенностях химического состава флюидов золоторудных эндогенных месторождений. Оценены средние величины и пределы вариаций температур (50–845°С, среднее 290°С), давлений (20–3600 бар, среднее 600 бар) и солености (0.1–88.0 мас. % экв. NaCl, среднее 13.1 мас. % экв. NaCl) флюидов кайнозойских месторождений золота. Выявлены особенности газового состава рудообразующих флюидов этих месторождений. Параметры минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота рассмотрены в сравнении с аналогичными параметрами флюидов архейских, протерозойских, палеозойских и мезозойских месторождений золота. Установлено закономерное изменение химического состава и параметров минералообразующих флюидов месторождений золота во времени. Кайнозойские месторождения золота в целом отличались от более древних более высокой температурой и соленостью флюида, более низким давлением и наиболее высокой величиной отношения CO₂/CH₄. Уменьшение величины флюидного давления от древних месторождений золота к молодым может быть связано с разной степенью эродированности древних и молодых рудообразующих систем.

Ключевые слова: месторождения золота, кайнозой, флюидные включения, физико-химические параметры, минералообразующие флюиды, крупные и суперкрупные месторождения **DOI:** 10.31857/S0016752522080064

Статья продолжает цикл работ, посвященных обобщению информации по составу и параметрам флюидов месторождений золота различного возраста, начатый работами о флюидах докембрийских, палеозойских и мезозойских месторождений золота (Прокофьев и др., 2017, 2018, 2020). В кайнозойскую эру золотая минерализация связана главным образом с областями развития кайнозойского вулканизма (рис. 1; эпитермальные и порфировые месторождения), и в меньшей степени с формированием орогенных месторождений золота Аляски, Британской Колумбии. Новой Зеландии и Тибета (Goldfarb et al., 1989 и др.). Данная работа посвящена общей оценке диапазона физико-химических параметров и описанию особенностей химического состава минералообразующих флюидов кайнозойских эндогенных месторождений золота, в сравнении со свойствами минералообразующих флюидов месторождений золота других эпох.

К настоящему времени опубликовано множество статей о составе и параметрах минералообразующих флюидов золоторудных месторождений (Наумов и др., 2014 и др.), а также по оценкам возраста этих месторождений. К 2021 году опубликовано более 24800 определений температур минералообразующих флюидов, 3100 определений давлений, более 20400 определений солености растворов и 6200 определений газового состава флюидов. Для подготовки статьи использовалась база данных ГЕОХИ РАН (составитель В.Б. Наумов), включающая на настоящий момент более 22600 публикаций по флюидным и расплавным включениям в минералах и содержащая информацию об исследовании флюидных включений в минералах более 1000 месторождений золота разного возраста из всех регионов мира. Из массива данных были выбраны параметры минералообразующих флюидов более 100 месторождений золота с известным возрастом, относящиеся к кайно-



Рис. 1. Схема расположения основных кайнозойских месторождений золота. Большие кружки (1-23) – месторождения золота с запасами 100 т и более (крупные и суперкрупные). Месторождения: 1 - Grasberg, Indonesia: 2 - Gold Acres, USA; 3 – Bajo de la Alumbrera, Argentina; 4 – Lepanto, Philippines; 5 – Gold Quarry (Maggie Creek), USA; 6 – Hishikari, Japan; 7 - Rosia Montana (Verespatak), Romania; 8 - Golden Cross, New Zealand; 9 - Round Mountain (Smoky Walley), USA; 10 – Bullion mine, Comstock lode, USA; 11 – Carlin, USA; 12 – Многовершинка, Россия; 13 – La Herradura, Mexico; 14 – Daping, China; 15 – Kışladağ, Turkey; 16 – Bralorne-Pioneer, Canada; 17 – Alaska-Juneau, USA4 18 – Far Southeast, Philippines; 19 – McLaughlin, USA; 20 – Cove (McCoy), USA; 21 – Beiya, China; 22 – Getchell trend, USA; 23 – Zod, Armenia; 24 – Treadwell, USA; 25 – Dusty Mac, Canada; 26 – Southeastern Martabe, Indonesia; 27 – Pongkor (Gunung Pongkor), Indonesia; 28 – Mayum, China; 29 – Fairview Oro Fino, Canada; 30 – Aurora, USA; 31 – Poboya, Indonesia; 32 - Kensington, USA; 33 - Zopkhito, Georgia Republic; 34 - Gies, USA; 35 - Bodi mining district, USA; 36 - Rawhide (Denton-Rawhide), USA; 37 - Engineer, Canada: 38 - Bangbu, China; 39 - Mercur, USA; 40 - Awak Mas, Salu Bullo, Tarra, Indonesia; 41 – Cerro Quema, Panama; 42 – Biely Vrch, Slovakia; 43 – Ovacik, Turkey; 44 – Finlandia, Peru; 45 – Quebrada del Diablo Lower West, Argentina; 46 – Shannan area, China; 47 – Асачинское, Россия; 48 – Deer Trail, USA; 49 – Mythorekoe, Poccus; 50 - Alto de la Blenda, Argentina; 51 - Arapucandere, Turkey; 52 - Monte Rosa gold district, Italy; 53 - Mooteh, Iran; 54 - Salu Bullo, Indonesia; 55 - Aginskoe, Russia; 56 - Qolqoleh, Iran; 57 - Ibex, USA; 58 - Reagan, USA; 59 - Kuh-e-Zar, Iran; 60 - Jualin, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, USA; 62 - Blackdome, Canada; 63 - Kasuga, Japan; 64 - Valdez Group, USA; 61 - Valdez Group, Canada; 63 - Valdez Group, Canada; C Iwato, Japan; 65 - Böckstein, Austria; 66 - Venus, Canada; 67 - Mazhala, China; 68 - Zhemulang, China; 69 - Callery, New Zealand; 70 - Mt. Alta, New Zealand; 71 - Nenthorn, New Zealand; 72 - Shotover, New Zealand; 73 - Kay Tanda, Philippines; 74 – Akeshi, Japan; 75 – Chah Zard, Iran; 76 – Nová Baňa, Slovakia; 77 – Twin Lakes, Canada; 78 – Lubin-Zardeh, Iran; 79 – Choquelimpie, Chili; 80 – Beiya, China; 81 – Himalayan Orogen, China; 82 – Machangqing, China; 83 – Xiongcun, China; 84 – Yulong, China; 85 – Ali Addé, Arta, Hes Daba, Asa Leyta, Djibouti; 86 – Apigania Bay, Greece; 87 – Telkibanya, Hungary; 88 - Ciemas, Indonesia; 89 - Govin, Iran; 90 - Maher-Abad, Iran; 91 - Qarachilar, Iran; 92 - Koryo, Japan; 93 -El Barqueno district, Guachinango, Mexico; 94 – La Luz area, Mexico; 95 – Teutonic, New Zealand; 96 – Broken Hills, New Zealand; 97 – Jasper Creek, New Zealand; 98 – Jubilee, New Zealand; 99 – Scimitar, New Zealand; 100 – Scotia, New Zealand; 101 – Sovereign, New Zealand; 102 – Apacheta, Peru; 103 – Azulcocha, Peru; 104 – Los Desemparados, Peru; 105 – Pillune, Peru; 106 – Puncuhuayco, Peru; 107 – Sando Alcade, Peru; 108 – Ticlla, Peru; 109 – Rozalia, Slovakia; 110 – Banska Stiavnitsa, Svetozar, Slovakia; 111 – Kartaldag, Madendag, Turkey; 112 – Koru, Turkey; 113 – Mastra, Turkey; 114 – Narlica, Turkey; 115 – Betty O'Neal, USA; 116 – Betze, USA; 117 – Bingham Canyon, USA; 118 – Copper Canyon, USA; 119 – Gold Cup pipe, USA; 120 – Gray Eagle, USA; 121 – Hilltop, USA; 122 – Jamestown district, USA; 123 – Jefferson district, USA; 124 – Kattenhorn, USA; 125 – Little Rocky Mountains, USA; 126 – Lovie, USA; 127 – Manhattan, USA; 128 – McLaren, USA; 129 – Miller Creek, USA; 130 – Mullinix, USA; 131 – Patch breccia pipe, USA; 132 – Reo Mine area, USA; 133 – Sand-storm, Kendall, USA; 134 – Summitville, USA; 135 – Tenmile, USA.

зойской эре, которые приводятся и обсуждаются в данной статье. Все рассматриваемые месторождения (табл. 1) имеют возраст от 0 до 70 млн лет, подтвержденный либо изотопными данными, либо геологическими взаимоотношениями.

Некоторые публикации содержат только граничные параметры минералообразующих флюидов, так что для отдельного месторождения приведена минимальная информация. Однако многие публикации содержат более детальные сведения. В этом случае параметры флюидов в базе данных приведены для отдельных образцов. Если для отдельного образца авторы приводят много значений температур гомогенизации, в базу вносились средние значения для образцов, в которых разница между минимальной и максимальной темпера-

Месторожление страна	Эпоха возраст млн цет	Запасы Ан т	Питература
Pinelana Commendation		Sanachi / Ku, 1	Decident 1071
Bingham Canyon, USA	3/./-38.6	—	Roedder, 19/1
Copper Canyon, USA	Miocene	-	Nash, Theodore, 19/1
Aurora, Nevada, USA	Miocene	63	Nash, 1972
Copper Canyon, USA	Miocene	-	Nash, 1972
Gold Acres district, USA	Miocene	626	Nash, 1972
Golden Amethyst, USA	Miocene	—	Nash, 1972
Jefferson district, USA	Miocene	_	Nash, 1972
Manhattan, USA	Miocene-Neogene	_	Nash, 1972
Mullinix, USA	Miocene	_	Nash, 1972
Reo Mine area, USA	Miocene	_	Nash, 1972
Round Mountain, USA	Late Oligocene	296	Nash, 1972
Tenmile, USA	Miocene	_	Nash, 1972
Jamestown district, USA	25-40	—	Nash, Cunningham, 1973
Burlington mine, USA	Miocene	—	Nash, Cunningham, 1973
Bodi district, Nevada, USA	Late Miocene	43	O'Neil et al., 1973
Comstock lode, USA	Miocene	258	O'Neil, Silberman, 1974
Finlandia vein, Peru	10.0-10.6	31.7	Kamilli, Ohmoto, 1977
Bingham Canyon, USA	37.7–38.6	_	Moor, Nash, 1974
Многовершинка, Россия	66–69	209	Наши данные, 1980
Carlin, USA	Late Tertiary	229	Radtke et al., 1980
Deer Trail, USA	13.8–14.3	29.5	Beaty et al., 1986
Valdez Group, USA	50-55	8	Goldfarb et al., 1986
Venus, Canada	70	<5	Walton, 1987
Gallup breccia pipe, USA	Tertiary	—	Spry, 1987
Gold Cup pipe, USA	Tertiary	_	Spry, 1987
Patch breccia pipe, USA	54-59	_	Spry, 1987
Blackdome, Canada	Eocene	7	Vivian et al., 1987
Golden Cross, New Zealand	Pliocene-Pleistocene	320	De Ronde, Blattner, 1988
Mercur, USA	31-37	39	Jewel, Parry, 1988
Little Rocky Mountains, USA	Paleocene	_	Wilson, Kyser, 1988
Alaska-Juneau, USA	55	106	Goldfarb et al., 1989
Ibex, USA	55	<10	Goldfarb et al., 1989
Reagan, USA	55	<10	Goldfarb et al., 1989
Treadwell, USA	55	96	Goldfarb et al., 1989
Monte Rosa district, Italy	20	15	Lattanzi et al., 1989
Baltimore mine, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Beleher, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Best and Beleher, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Bullion, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Caledonia, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
California, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Chollar, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Comstock lode, USA	Miocene	258	Vikre, 1989a
Con Virginia, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Mexican, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Ophir, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Savage, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Sierra Nevada, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Union, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Utah, USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Yellow Jacket. USA	Miocene	_	Vikre, 1989a
Sandstrom and Kendall. USA	18.7-31.1	_	Vikre, 1989b
Dusty Mac, Canada	Eocene	93	Zhang et al., 1989

Таблица 1. Характеристика кайнозойских месторождений золота

Таблица 1. Продолжение

Месторождение, страна	Эпоха, возраст, млн лет	Запасы Аи, т	Литература
Fairview, Canada	Tertiarry	68	Zhang et al., 1989
Twin Lakes, Canada	Tertiarry	0.27	Zhang et al., 1989
Brusson, Italy	24-32	15	Diamond, 1990
Choquelimpie, N. Chili	6.6	_	Gropper et al., 1991
Bralorne-Pioneer, Canada	65	129	Leitch et al., 1991
Carlin, USA	Late Tertiary	229	Lindblom, 1991
Gold Quarry, USA	Oligocene	394	Lindblom, 1991
Manhattan, Nevada, USA	Neogene	_	Lindblom, 1991
Rawhide, USA	Miocene	42	Lindblom, 1991
Round Mountain, USA	Late Oligocene	296	Lindblom, 1991
Telkibanya, Hungary	10.4-13.0	_	Molnar, 1991
Azulcocha, Peru	Neogene?	_	Munoz, Fontbole, 1991
Callery, New Zealand	Quaternary	<5	Craw, 1992
Shotover, New Zealand	Miocene	<5	Craw, 1992
Mt. Alta, New Zealand	Miocene	<5	Craw, 1992
Nenthorn, New Zealand	Paleocene-Eocene	<5	Craw, 1992
Böckstein, Austria	Tertiary	<5	Craw et al., 1993
Monte Rosa gold district, Italy	24-32	15	Craw et al., 1993
Akeshi, Japan	3.4-4.6	4.7	Hedenguist et al., 1994
Iwato, Japan	3.4-4.6	6.6	Hedenguist et al., 1994
Kasuga, Japan	3.4-4.6	6.7	Hedenguist et al., 1994
Gies, Montana, USA	69–47 Miocene	45	Zhang, Sprv. 1994
McLaren. USA	Tertiary?	_	Johnson, Meinert, 1994
Lepanto, Philippines	1.3–1.4	>440	Mancano, Campbell, 1995
Kensington, USA	55	60	Miller et al., 1995
Jualin. USA	55	9	Miller et al., 1995
McLaughlin, USA	Pliocene–Pleistocene	105	Sherlock et al., 1995
Mastra. NE Turkey	Eocene	_	Tuvsuz et al., 1995
Zod. Armenia	Eocene	120	Прокофьев, 1998
Lepanto, Philippines	1.3-1.4	>440	Hedenguist et al., 1998
Far Southeast. Philippines	1.3–1.4	105	Hedenguist et al., 1998
Korvo mine. Japan	0.8–1.2 Pleistocene	_	Shimizu et al., 1998
Puncuhuavco, S. Peru	11.4-10.8	_	Andre, Leroy, 1999
Pongkor, Java, Indonesia	Late Miocene	82	Milesi et al., 1999
Golden Cross, New Zealand	Pliocene-Pleistocene	320	Simmons et al., 2000
Apacheta, Peru	Miocene	_	Andre–Mayer et al., 2002
Betze, Nevada, USA	Eocene	_	Groff et al., 2002
Carlin, USA	Late Tertiary	229	Groff et al., 2002
Summitville, Colorado, USA	22.5	_	Bethke et al., 2005
Bajo de la Alumbrera, Argentina	6.1–9.7	600	Harris et al., 2003
Bajo de la Alumbrera, Argentina	6.1–9.7	600	Harris et al., 2004
Rosalia, Slovakia	Neogene	_	Kodera et al., 2005
Pongkor, Java, Indonesia	Late Miocene	82	Syafrizal et al., 2005
Banska Stiavnitsa, Slovakia	Neogene	_	Коваленкер и др., 2006
Guachinango, Mexico	57.9 ± 0.44	_	Camprubi et al., 2006
Plomosa dist., Mexico	57.9 ± 0.44	_	Camprubi et al., 2006
Quiteria dist., Jalisco, Mexico	57.9 ± 0.44	_	Camprubi et al., 2006
San Sebastian del Oeste, Mexico	57.9 ± 0.44	_	Camprubi et al., 2006
Los Desemparados, Peru	11.4-10.8	_	Chauvet et al., 2006
Pilune, Peru	11.4-10.8	_	Chauvet et al., 2006
Puncuhuayco, Peru	11.4-10.8	_	Chauvet et al., 2006
Sando Alcade, Peru	11.4-10.8	_	Chauvet et al., 2006

Таблица 1. Продолжение

Месторожление страна	Эпоха возраст млн лет	Запасы Ан т	Питература
Tielle Dem		Sundobi Au, 1	Chowet et al. 2006
Hiller Creek Montere USA	11.4-10.8 Tertiony?	_	Labrean Thempson 2006
Shannan area China		20	Johnson, Thompson, 2006
Shahnan area, China Mutob W Iron	E0Cene 55 7 28 5	3U 14	Li et al., 2000
Wute over a Korrahatha David	33.7 - 38.3	14	Takahashi at al. 2006
Muthovskoe, Kamchatka, Kussia	3.3–1.3 Misser	29	Takanashi et al., 2006
Kusia Ivioniana, Komania		349	waller et al., 2006
Golden Cross, New Sealand	Pliocene–Pleistocene	320	Christie et al., 2007
Daping, China Developer Level Indevenie	Cenozoic	>150	Ge et al., 2007
Pongkor, Java, Indonesia	Late Milocene	82	Warmada et al., 2007
Belya area, China		_	Xu et al., 2007
Nariica, Turkey	19.8-18.3	21.0	Yilmaz et al., 2007
Uvacik, Turkey	20-14	31.8	111111111111111111111111111111111111
Cara (MaCara) USA	20	92.1	Davies et al., 2008
Cove (MICLOY), USA	37	103	Jonnston et al., 2008
Zopknito, Georgia Republic	4-3	33	Kekella et al., 2008
La Herradura, Mexico	61.0 ± 2.1	168	Ruiz, 2008
Betty U'Neal, USA	Eocene	_	Keison et al., 2008
Lovie, USA	Eocene	_	Kelson et al., 2008
Gray Eagle, USA	Eocene	_	Kelson et al., 2008
Hilltop, USA	Eocene	_	Kelson et al., 2008
Kattennorn, USA	Eocene	_	Kelson et al., 2008
Apigania Bay, Greece		-	Tombros et al., 2008
Асачинское, Россия	Неоген	30	ьоровиков и др., 2009
Daping, China	Cenozoic	>150	Sun et al., 2009
Mayum, China	39 5 0	>80	Jiang et al., 2009
Nevados Famatina, Argentina	5.0	_	Pudack et al., 2009
Alongcun, China	14-39	-	Hu et al., 2009
Bangbu, China	Cenozoic	40	Sun et al., 2010
Jasper Creek, New Zealand	Nilocene-Pliocene	_	Simpson, Mauk, 2011
Jubilee, New Zealand	Miocene–Pliocene	—	Simpson, Mauk, 2011
Scimitar, New Zealand	Miocene-Pliocene	—	Simpson, Mauk, 2011
Scotia, New Zealand	Miocene-Pliocene	—	Simpson, Mauk, 2011
Sovereign, New Zealand	Miocene–Pliocene	—	Simpson, Mauk, 2011
Teutonic dep., New Zealand	Miocene-Pliocene	_	Simpson, Mauk, 2011
Zhemulang, China	12-35	<5	Znou et al., 2011
Bingnam Canyon, USA	3/./-38.0	_	Seo et al.,2012
Kartaldag, Madendag, Turkey	Early Miocene?	- 11	Imer et al., 2013
Aginskoe, Kussia	/.1-6.9	11	Andreeva et al., 2013
Broken Hills, New Sealand	/.1	_	Cocker et al., 2013
Maznala, China	12-35	< 5	Mo et al., 2013
Maner-Abad, Iran	Locene	-	Siancheshm et al., 2014
Iviaznala, Unina	12-33	< 5	Znai et al., 2014
Snalagang, China	12-35	< 5	Znai et al., 2014
Zhemulang, China	12-35	<5	Znai et al., 2014
Arapucandere, Turkey	Cenozoic	16	Bozkaya, Banks, 2015
Chan Zard, Iran		3.8	Kounestani et al., 2015
Qolqoleh, Iran	Early Tertiary	<10	Taghipour, Ahmadnejad, 2015
Beiya, China	25.5-32.5	>100	wang et al., 2015
Alto de la Blenda, Argentina	0.0	18.5	Marquez, Heinrich, 2016
Martabe, Indonesia	Miocene–Pliocene	85	Saing et al., 2016
Bangbu, China	Cenozoic	40	Sun et al., 2016
Cerro Quema, Panama	49-55	36	Corral et al., 2017

Месторождение, страна	Эпоха, возраст, млн лет	Запасы Аи, т	Литература
Beiya, China	25.5-32.5	>100	He et al., 2017
Kuh-e-Zar, Iran	40.7-41.2	9	Karimpour et al., 2017
Engineer, Canada	49.9	41	Millonig et al., 2017
La Luz area, Mexico	28-30	_	Moncada et al., 2017
Hishikari, Japan	0.6-1.3	385	Takahashi et al., 2017
Ciemas, Indonesia	17	_	Zheng et al., 2017
Latimojong, Indonesia	Late Cenozoic	38	Hakim et al., 2018
Qarachilar, Iran	42.4	_	Kouhestani et al., 2018
Beiya, China	25.5-32.5	>100	Liu et al., 2018
Nová Baňa, Slovakia	10.7	3	Majzlan et al., 2018
Hishikari, Japan	0.6–1.3	385	Shimizu, 2018
Jinshajiang belt, China	45-33	_	Wang et al., 2018
Govin, Iran	Eocene	_	Alipour-Asll, 2019
Quebrada del Diablo, Argentina	Miocene	30	D'Annunzio, Rubinstein, 2019
Kay Tanda, Philippines	5.5-5.9	4.9	Frias et al., 2019
Getchell, Nevada, USA	34-42	>100	Groff, 2019
Grasberg, Indonesia	2.6-4.4	2980	Mernagh, Mavrogenes, 2019
Ali Adde, Hes Daba, Djibouti	3-15	_	Moussa et al., 2019
Poboya, Indonesia	Late Cenozoic	61	Rivai et al., 2019
Salu Bulo, Indonesia	Eocene-Oligocene	12	Tuakia et al., 2019
Lubin-Zardeh, Iran	36-40	0.26	Zamanian et al., 2019
Koru, Turkey	20	_	Bozkaya et al., 2020
Kışladağ, Turkey	12.2–17.3	130	Hanilçi et al., 2020
Grasberg, Indonesia	2.6-4.4	2980	Mernagh et al., 2020
Latala, Iran	11.3	_	Padyar et al., 2020

Таблица 1. Окончание

Примечания. Жирным шрифтом в табл. 1 выделены месторождения с запасами более 100 тонн, обычно относимые к числу крупных и суперкрупных. Прочерк – нет данных.

турами была меньше 50°С. Если же интервал между минимальной и максимальной температурами был 50°С или больше, то в базу вводились значения максимальной и минимальной температур. Для концентраций солей в аналогичной ситуации принималось среднее значение, если в одном образце соленость изменялась на величину менее 5 мас. %. Если изменение солености было 5 мас. % или больше, то заносились крайние значения приводимого интервала. Для величин давлений природных флюидов средние значения приводились, если разница межлу средним и максимальным значением не превышала 10%, в противном случае вводились минимальное и максимальное значения давлений. Эти значения были использованы для построения диаграмм. В табл. 2 для каждого месторождения приведен общий диапазон параметров.

Величины солености минералообразующих флюидов были взяты из публикаций. В большинстве случаев они оценивались по температуре плавления льда либо по температуре растворения дочернего галита, и рассчитывались, исходя из данных для системы H₂O–NaCl (Bodnar, 1993).

Для многофазовых включений высокотемпературных хлоридных рассолов величина солености часто рассчитывалась как сумма концентраций NaCl (рассчитанная по температуре растворения галита) и KCl (рассчитанная по температуре растворения сильвина), хотя и приводилась в единицах эквивалентности концентраций NaCl. Поэтому часть точек на диаграмме "температура-концентрация" расположена за линией концентрации насыщенного раствора NaCl, но внутри поля, ограниченного линией насыщения KCl (рис. 2).

Оценки давлений учитывались в настоящей статье главным образом для ассоциаций флюидных включений гетерогенного флюида, как наиболее надежные, характеризующие флюиды на линии двухфазового равновесия.

Величину плотности флюида обычно рассчитывают по температуре гомогенизации флюидного включения и солености флюида, предполагая, что состав флюида близок к составу системы $H_2O-NaCl$ (Bodnar, 1983). Поскольку не во всех статьях были рассчитаны значения плотности флюидов, часть значений плотности водного флюида была рассчитана нами для системы $H_2O-NaCl$, исходя из данных о температуре и солености флюида, приведенных в исходной статье, с помощью программы Flincor (Brown, 1989).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

	-,F,	T		FF		I
Месторождение,	Φ	изико-хими	ческие парам	метры флюидо	В	Питература
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	литература
Bingham Canyon, USA	304-405 (4)	14.0-49.0	0.85-1.25	-	H ₂ O	Roedder, 1971
Copper Canyon, USA	250-345 (3)	1.2-40.0	0.80-1.06	-	H ₂ O	Nash, Theodore, 1971
Aurora, USA	245-255 (3)	0.2-1.7	0.80-0.81	-	H ₂ O	Nash, 1972
Copper Canyon, USA	225-330(11)	0.3-33.0	0.71-1.04	-	H ₂ O	Nash, 1972
Gold Acres district, USA	172 (1)	6.4	0.94	-	H ₂ O	Nash, 1972
Golden Amethyst, USA	248-330 (4)	1.2-2.1	0.66-0.81	-	H ₂ O	Nash, 1972
Jefferson district, USA	255 (1)	0.8	0.80	-	H ₂ O	Nash, 1972
Manhattan, USA	200-235 (8)	0.3–1.2	0.82-0.87	-	H ₂ O	Nash, 1972
Mullinix, USA	135-300 (4)	0.4-1.0	0.72-0.93	_	H ₂ O	Nash, 1972
Reo Mine area, USA	245-305 (5)	1.0-6.4	0.73-0.86	_	H ₂ O	Nash, 1972
Round Mountain, USA	250-260(2)	0.6-0.8	0.79-0.81	_	H ₂ O	Nash, 1972
Tenmile, USA	245-308 (2)	2.1-7.3	0.72-0.87	_	H ₂ O	Nash, 1972
Burlington mine, USA	274-372 (19)	4.3-35.5	0.59-1.06	-	H ₂ O	Nash, Cunningham, 1973
Jamestown district, USA	190-375 (25)	1.7-32.5	0.64-1.08	-	H ₂ O	Nash, Cunningham, 1973
Bodi mining district, USA	245 (1)	0.3	0.81	_	H ₂ O	O'Neil et al., 1973
Comstock lode, USA	249-295 (2)	3.1-3.2	0.76-0.83	_	H ₂ O	O'Neil, Silberman, 1974
Finlandia vein, Peru	149-285 (27)	0.9–11.4	0.75-0.95	_	H ₂ O	Kamilli, Ohmoto, 1977
Bingham Canyon, USA	350-616 (17)	42.0-53.0	0.95-1.21	_	H ₂ O	Moor, Nash, 1974
Многовершинка, Россия	235–278 (3)	3.3-15.0	0.81-0.85	220 (1)	H_2O , $H_2O + CO_2$	Наши данные, 1980
Carlin, USA	69-306 (33)	0.6–17.4	0.71-1.01	_	H ₂ O	Radtke et al., 1980
Deer Trail, USA	161-305 (13)	0.1-22.6	0.71-0.98	_	H ₂ O	Beaty et al., 1986
Valdez Group, USA	210-280 (2)	0.1-6.0	0.81-0.85	1000-1500 (2)	Н ₂ О,	Goldfarb et al., 1986
					$CO_2 + H_2O$	
Venus, Canada	231-316 (45)	1.8-5.4	0.74–0.84	250-2700 (37)	$CO_2 + H_2O$	Walton, 1987
Gallup breccia pipe, USA	397 (1)	9.2	0.62	-	H ₂ O	Spry, 1987
Gold Cup pipe, USA	282-350 (4)	8.6–11.1	0.74–0.83	_	$\begin{array}{l} \mathrm{H_2O},\\ \mathrm{CO_2}\mathrm{+}\mathrm{H_2O} \end{array}$	Spry, 1987
Patch breccia pipe, USA	180–356 (11)	7.1–36.3	0.71-1.10	_	$\begin{array}{l} \mathrm{H_{2}O,}\\ \mathrm{CO_{2}+H_{2}O} \end{array}$	Spry, 1987
Blackdome, Canada	211-306 (22)	0.7-2.1	0.71-0.86	_	H ₂ O	Vivian et al., 1987
Golden Cross, New Seal-	122-250 (18)	0.8-14.2	0.80-0.95	_	H ₂ O	De Ronde, Blattner, 1988
and						
Mercur, USA	128-303 (10)	3.5–7.4	0.78–0.97	-	H ₂ O	Jewell, Parry, 1988
Little Rocky Mountains, USA	110-200 (2)	2.0	0.88–0.97	-	H ₂ O	Wilson, Kyser, 1988
Alaska-Juneau, USA	150-300 (2)	0.1–5.0	0.77-0.92	1000-2000 (2)	$\begin{array}{l} \mathrm{H_2O},\\ \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \end{array}$	Goldfarb et al., 1989
Ibex, USA	150-300(2)	0.1-5.0	0.77-0.92	1000-2000 (2)	$\begin{array}{l} \mathrm{H_{2}O,}\\ \mathrm{CO_{2}+H_{2}O} \end{array}$	Goldfarb et al., 1989

Таблица 2. Параметры рудообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота

ПРОКОФЬЕВ и др.

Таблица 2. Продолжение

Месторождение,	Φ	изико-хими	ческие парам	иетры флюидо	В	_
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	Литература
Reagan, USA	150-280 (2)	0.1-5.0	0.80-0.92	1000-2000 (2)	Н ₂ О,	Goldfarb et al., 1989
					$CO_2 + H_2O$	
Treadwell, USA	190–240 (2)	5.0-8.0	0.88-0.92	800-1500 (2)	H ₂ O	Goldfarb et al., 1989
Monte Rosa district, Italy	180–311 (5)	1.1-10.1	0.78-0.93	—	$\begin{array}{l} H_2O,\\ CO_2+H_2O \end{array}$	Lattanzi et al., 1989
Baltimore mine, USA	233 (1)	2.6	0.85	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Beleher, USA	242-262 (2)	2.1-2.4	0.80-0.83	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Best and Beleher, USA	239(1)	3.7	0.85	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Bullion, USA	263-266 (2)	1.3–4.9	0.79-0.82	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Caledonia, USA	239(1)	1.8	0.83	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
California, USA	260(1)	3.2	0.81	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Chollar, USA	227-262 (3)	0.6-3.5	0.79–0.86	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Comstock lode, USA	272-277 (2)	1.4-3.2	0.77-0.79	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Con Virginia, USA	280(1)	0.4	0.75	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Mexican, USA	264 (1)	6.1	0.83	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Ophir, USA	268 (1)	1.8	0.78	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Savage, USA	268 (1)	2.8	0.80	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Sierra Nevada, USA	242-278 (3)	3.0-3.5	0.77-0.84	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Union, USA	278 (1)	1.1	0.76	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Utah, USA	255-281 (5)	0.4-3.0	0.76-0.80	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Yellow Jacket, USA	254(1)	0.7	0.80	_	H ₂ O	Vikre, 1989a
Sandstrom and Kendall, USA	204–307 (13)	0.3–7.9	0.73-0.93	_	H ₂ O	Vikre, 1989b
Dusty Mac, Canada	221–260 (6)	0.5–2.6	0.81-0.84	-	$\begin{array}{l} \mathrm{H_2O,}\\ \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \end{array}$	Zhang et al., 1989
Fairview, Canada	275-313 (2)	2.7-4.7	0.74-0.79	800-1550 (7)	$H_2O + CO_2$	Zhang et al., 1989
Twin Lakes, Canada	323 (1)	8.6	0.77	_	H ₂ O	Zhang et al., 1989
Brusson, Italy	226-272 (2)	4.5-6.0	0.83-0.88	650-1300 (2)	$H_2O + CO_2 +$	Diamond, 1990
					$+ CH_4 + N_2$	
Choquelimpie, N. Chili	213-305 (2)	2.5	0.73–0.87	—	H ₂ O	Gropper et al., 1991
Bralorne-Pioneer, Canada	150-390 (34)	0.9–10.5	0.61–0.94	_	$\begin{array}{l} \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} + \\ + \mathrm{CH_4} \end{array}$	Leitch et al., 1991
Gold Quarry, USA	240(1)	1.1	0.82	_	H ₂ O	Lindblom, 1991
Carlin, USA	100(1)	1.7	0.98	_	H ₂ O	Lindblom, 1991
Rawhide, USA	220-300(2)	0.6	0.72-0.84	_	H ₂ O	Lindblom, 1991
Round Mountain, USA	220-280 (2)	1.1	0.76-0.85	_	H ₂ O	Lindblom, 1991
Manhattan, USA	209 (1)	1.7	0.87	-	H ₂ O	Lindblom, 1991
Telkibanya, Hungary	180-260 (6)	1.9–3.8	0.81-0.92	—	H ₂ O	Molnar, 1991
Azulcocha, Peru	110-280 (4)	8.0-15.0	0.83-1.06	-	H ₂ O	Munoz, Fontbote, 1991
Callery, New Zealand	300-350 (2)	2.0	0.60-0.74	900-1200 (2)	$CO_2 + H_2O$	Craw, 1992

Таблица 2. Продолжение

Месторождение,	Φ	изико-хими	ические парам	етры флюидо	В	Π
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	Литература
Shotover, New Zealand	160-200 (2)	0.5	0.87-0.92	500-1000 (2)	$CO_2 + H_2O$	Craw, 1992
Mt. Alta, New Zealand	160-260 (2)	2.0	0.80-0.93	500-1000 (2)	$CO_2 + H_2O$	Craw, 1992
Nenthorn, New Zealand	190(1)	2.0	0.90	150 (1)	$CO_2 + H_2O$	Craw, 1992
Böckstein, Austria	240-270 (2)	5.0	0.82-0.86	700(1)	$CO_2 + H_2O$	Craw et al., 1993
Monte Rosa gold district, Italy	250-300(2)	5.0	0.77–0.85	1000 (1)	$CO_2 + H_2O$	Craw et al., 1993
Akeshi, Japan	160-200 (2)	0.7	0.87-0.92	—	H ₂ O	Hedenquist et al., 1994
Iwato, Japan	180-220 (2)	0.7	0.84-0.90	—	H ₂ O	Hedenquist et al., 1994
Kasuga, Japan	200-274 (3)	0.7-30.3	0.82-1.04	_	H ₂ O	Hedenquist et al., 1994
Gies, USA	213-300 (13)	6.6–7.9	0.79-0.90	_	H ₂ O	Zhang, Spry, 1994
McLaren, USA	210-480 (4)	3.6-28.8	0.64-1.08	_	H ₂ O	Johnson, Meinert, 1994
Lepanto, Philippines	166–363 (32)	0.7-3.2	0.54-0.92	_	H ₂ O	Mancano, Campbell, 1995
Kensington, USA	170-220(2)	5.0-7.9	0.91-0.94	900 (2)	$H_2O + CO_2$	Miller et al., 1995
Jualin, USA	150-200 (2)	6.5–9.2	0.94-0.98	900 (2)	$H_2O + CO_2$	Miller et al., 1995
McLaughlin, USA	144-253 (25)	0.9–6.9	0.82-0.94	_	H ₂ O	Sherlock et al., 1995
Mastra, Turkey	160-340 (6)	5.3-10.9	0.69-0.96	_	H ₂ O	Tuysuz et al., 1995
Zod, Armenia	85-400 (23)	0.4-11.1	0.65-1.04	270-845 (8)	$H_2O + CO_2$	Прокофьев, 1998
Lepanto, Philippines	215-350(6)	0.1-7.0	0.65-0.90	—	H ₂ O	Hedenquist et al., 1998
Far Southeast, Philippines	450-550(2)	45.0–55.0	1.07-1.25	_	H ₂ O	Hedenquist et al., 1998
Koryo, Japan	252-266 (2)	1.8	0.80-0.82	_	H ₂ O	Shimizu et al., 1998
Puncuhuayco, Peru	196-323 (4)	2.9-12.6	0.69–0.98	_	H ₂ O	Andre, Leroy, 1999
Pongkor, Indonesia	142-381 (11)	0.4–1.7	0.36-0.94	—	H ₂ O	Milesi et al., 1999
Golden Cross, New Sealand	141-250 (32)	0.4–1.8	0.81-0.94	37–43 (2)	H ₂ O	Simmons et al., 2000
Apacheta, Peru	230-275 (14)	0.6-2.5	0.77-0.85	40-84 (2)	H ₂ O	Andre-Mayer et al., 2002
Betze, USA	101-300 (16)	1.4—5.6	0.75-1.00	—	H ₂ O	Groff et al., 2002
Carlin, USA	77-304 (18)	0.7-17.4	0.70-1.01	—	H ₂ O	Groff et al., 2002
Summitville, USA	198-500 (8)	30.0-42.0	0.86-1.14	—	H ₂ O	Bethke et al., 2005
Bajo de la Alumbrera, Argentina	745–845 (2)	62.0	1.33-1.50	—	H ₂ O	Harris et al., 2003
Bajo de la Alumbrera, Argentina	615-845 (3)	45.0–53.0	1.21-1.30	_	H ₂ O	Harris et al., 2004
Rosalia, Slovakia	152-457 (45)	0.1-38.6	0.53-1.00	74–110 (7)	H ₂ O	Kodera et al., 2005
Pongkor, Indonesia	170-230 (4)	0.2	0.83-0.91	—	H ₂ O	Syafrizal et al., 2005
Banska Stiavnitsa, Slovakia	98-378 (161)	0.7-11.7	0.62-0.98	20-240 (24)	H ₂ O	Коваленкер и др., 2006
Guachinango, Mexico	113–245(1)	0.2–19.1	0.90-1.05	—	H ₂ O	Camprubi et al., 2006
Plomosa dist., Mexico	216 (1)	0.9	0.86	—	H ₂ O	Camprubi et al., 2006
Quiteria dist., Jalisco, Mexico	126–146 (2)	5.2-5.6	0.96–0.98	—	H ₂ O	Camprubi et al., 2006

Таблица 2. Продолжение

Месторождение,	Φ	изико-хими	ические парам	иетры флюидо	В	_
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	Литература
San Sebastian del Oeste, Mexico	135-150 (2)	0.5–0.9	0.93-0.94	—	H ₂ O	Camprubi et al., 2006
El Barqueno dist., Jalisco, Mexico	113–245 (21)	0.2–19.1	0.91–1.06	_	H ₂ O	Camprubi et al., 2006
Los Desemparados, Peru	175-265 (5)	1.2-8.0	0.84-0.91	_	H ₂ O	Chauvet et al., 2006
Pilune, Peru	254-260 (2)	2.1-5.5	0.80-0.85	_	H ₂ O	Chauvet et al., 2006
Puncuhuayco, Peru	196-323 (5)	1.1-12.4	0.67-0.98	_	H ₂ O	Chauvet et al., 2006
Sando Alcade, Peru	278-325 (4)	1.6-7.5	0.68-0.78	_	H ₂ O	Chauvet et al., 2006
Ticlla, Peru	213-337 (5)	1.5-15.5	0.64-0.98	_	H ₂ O	Chauvet et al., 2006
Miller Creek, USA	238–318 (2)	0.2–1.1	0.69–0.81	—	H ₂ O	Johnson, Thompson, 2006
Shannan area, China	232-335(4)	4.0-15.0	0.68-0.96	_	H ₂ O	Li et al., 2006
Muteh, W.Iran	156-302 (10)	2.6-25.0	0.75–1.09	-	$H_2O + CO_2 + + CH_4 + N_2$	Moritz et al., 2006
Mutnovskoe, Russia	165-280 (10)	0.8-5.5	0.76-0.92	_	H ₂ O	Takahashi et al., 2006
Rosia Montana, Romania	193–475 (28)	0.9-55.0	0.56-1.12	_	H ₂ O	Wallier et al., 2006
Golden Cross, New Zea- land	180-250 (2)	1.8	0.82–0.91	—	$H_2O + CO_2$	Christie et al., 2007
Daping, China	165-393 (10)	10.9-21.3	0.72-1.07	_	H ₂ O	Ge et al., 2007
Pongkor, Indonesia	200 (2)	0.1	0.86	_	H ₂ O	Warmada et al., 2007
Beiya area, China	235-352 (6)	10.0-45.0	0.80-1.23	_	H ₂ O	Xu et al., 2007
Narlica, Turkey	236 (1)	0.9	0.82	_	H ₂ O	Yilmaz et al., 2007
Ovacik, Turkey	178-196 (2)	1.1-1.4	0.88-0.90	_	H ₂ O	Yilmaz et al., 2007
Kelian dep., Indonesia	103-423 (30)	0.1-11.6	0.50-0.97	_	H ₂ O	Davies et al., 2008
Cove (McCoy), USA	250-371 (13)	3.2-7.6	0.63-0.84	_	H ₂ O	Johnston et al., 2008
Zopkhito, Georgia Republic	175–380 (53)	1.4–3.4	0.51-0.92	-	$H_2O + CO_2 + H_2O + N_2$	Kekelia et al., 2008
La Herradura, Mexico	265-283 (7)	3.5-4.1	0.79–0.81	670–2015 (7)	$CO_2 + H_2O$	Ruiz, 2008
Betty O'Neal, USA	134-375 (6)	0.1-5.0	0.61-0.96	_	H ₂ O	Kelson et al., 2008
Lovie, USA	272-330(3)	2.1-6.4	0.69-0.78	_	H ₂ O	Kelson et al., 2008
Gray Eagle, USA	336-393 (5)	0.4-12.0	0.42-0.70	_	H ₂ O	Kelson et al., 2008
Hilltop, USA	115-313 (7)	0.2-4.0	0.72-0.95	_	H ₂ O	Kelson et al., 2008
Kattenhorn, USA	181-187 (2)	0.5-2.2	0.89-0.91	_	H ₂ O	Kelson et al., 2008
Apigania Bay, Greece	134-235 (15)	0.2-5.8	0.86-0.97	_	H ₂ O	Tombros et al., 2008
Асачинское, Россия	95-320 (48)	0.2-8.5	0.70-0.98	_	H ₂ O	Боровиков и др., 2009
Daping, China	279-424 (8)	3.7-14.6	0.50-0.87	1335-3400 (2)	$H_2O + CO_2$	Sun et al., 2009
Mayum, China	229-357 (19)	1.2-5.8	0.66–0.84	1400-3600 (18)	$H_2O + CO_2$	Jiang et al., 2009
Nevados Famatina, Argentina	175–552 (22)	1.5–64.4	0.61-1.20	_	H ₂ O	Pudack et al., 2009
Xiongcun, China	121-382 (37)	1.9—34.6	0.59-1.16	-	H ₂ O	Hu et al., 2009
Bangbu, China	167-336(3)	2.2-8.5	0.75-0.92	-	$H_2O + CO_2$	Sun et al., 2010

Таблица 2. Продолжение

Месторождение,	Φ	Питератира				
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	литература
Jasper Creek, New Sealand	143–182 (5)	0.2	0.90-0.93	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Jubilee, New Sealand	168-270 (14)	0.2-1.5	0.76-0.91	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Scimitar, New Sealand	194-310 (13)	0.2-1.4	0.70-0.88	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Scotia, New Sealand	160-228 (15)	0.01-0.9	0.82-0.91	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Sovereign, New Sealand	209-262 (14)	0.01-1.2	0.77-0.86	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Teutonic, New Sealand	168 (1)	0.3	0.91	_	H ₂ O	Simpson, Mauk, 2011
Zhemulang, China	165-273 (5)	2.3-7.4	0.78-0.96	_	$H_2O + CO_2$	Zhou et al., 2011
Bingham Canyon, USA	273-610 (120)	3.3-59.0	0.41-1.19	_	H ₂ O	Seo et al., 2012
Broken Hills, New Seal- and	186–249 (4)	0.1–1.4	0.80–0.89	_	H ₂ O	Cocker et al., 2013
Kartaldag, Turkey	138-280 (17)	0.4-1.4	0.76-0.94	_	H ₂ O	Imer et al., 2013
Madendag, Turkey	245-275 (3)	0.2-0.4	0.76-0.81	_	H ₂ O	Imer et al., 2013
Aginskoe, Russia	200-300 (5)	0.8-0.9	0.72-0.87	_	H ₂ O	Andreeva et al., 2013
Mazhala, China	180-300 (8)	2.5-4.9	0.77-0.92	_	$H_2O + CO_2$	Mo et al., 2013
Maher-Abad, Iran	150-488 (19)	9.5–47.9	0.80-1.13	_	H ₂ O	Siahcheshm et al., 2014
Mazhala, China	148-303 (30)	1.6—4.6	0.75-0.93	_	$H_2O + CO_2 + + CH_4 + N_2$	Zhai et al., 2014
Shalagang, China	140-290 (47)	0.5-8.3	0.82-0.96	-	$H_2O + CO_2 + H_2O + CH_4 + N_2$	Zhai et al., 2014
Zhemulang, China	146-338 (23)	3.3–6.4	0.78–0.96	-	$H_2O + CO_2 + H_2O + CH_4 + N_2$	Zhai et al., 2014
Arapucandere, Turkey	160-362 (51)	0.1-1.7	0.55-0.91	_	H ₂ O	Bozkava, Banks, 2015
Chah Zard, Iran	262-345 (6)	8.4-13.7	0.80-0.87	_	H ₂ O	Kouhestani et al., 2015
Qolqoleh, Iran	204–386 (6)	4.9—19.6	0.82-0.90	1600–2000 (2)	$CO_2 + H_2O$	Taghipour, Ahmadnejad, 2015
Beiya, China	237-544 (56)	1.0-59.3	0.45–1.12		$H_2O, H_2O + CO_2 + N_2$	Wang et al., 2015
Alto de la Blenda, Argen- tina	170–293 (92)	1.3–4.6	0.74-0.93	-	H ₂ O	Márquez, Heinrich, 2016
Martabe, Indonesia	140-404 (195)	0.5-11.5	0.56-0.94	_	H ₂ O	Saing et al., 2016
Bangbu, China	167–336 (6)	2.2–9.5	0.73-0.93	-	H_2O , $H_2O + CO_2$	Sun et al., 2016
Cerro Quema, Panama	140-310 (8)	0.5-4.8	0.75-0.96	_	H ₂ O	Corral et al., 2017
Beiya, China	157-523 (29)	1.1-58.0	0.35-1.14	_	H ₂ O	He et al., 2017
Kuh-e-Zar, Iran	271-491 (23)	4.0-19.2	0.64-0.87	_	H ₂ O	Karimpour et al., 2017
Engineer, Canada	133-220 (6)	0.1-1.6	0.84-0.94	_	H ₂ O	Millonig et al., 2017
La Luz area, Mexico	138-332 (136)	0.1–6.4	0.64-0.93	_	H ₂ O	Moncada et al., 2017
Hishikari, Japan	161-276 (23)	0.4–2.7	0.77-0.91	_	H ₂ O	Takahashi et al., 2017
Ciemas, Indonesia	147-354 (27)	10.7-17.3	0.79-1.00	_	H ₂ O	Zheng et al., 2017
Latimojong, Indonesia	146–387 (269)	0.9-8.2	0.55–0.99	_	$\begin{array}{l} H_2O,\\ H_2O+CO_2 \end{array}$	Hakim et al., 2018

Месторождение,	Φ	П				
регион	<i>T</i> , °C	С, мас. %	<i>d</i> , г/см ³	<i>Р</i> , бар	состав*	Литература
Qarachilar, Iran	190-530(15)	9.2-55.0	0.95-1.13	_	H ₂ O	Kouhestani et al., 2018
Beiya, China	301-440 (60)	1.6-39.2	0.34-0.99	– H ₂ O,		Liu et al., 2018
					$H_2O + CO_2$	
Nová Baňa, Slovakia	150-357 (318)	0.5-24.3	0.50-1.11	_	H ₂ O	Majzlan et al., 2018
Hishikari, Japan	106-237 (31)	0.1-1.1	0.80-0.96	—	H ₂ O	Shimizu, 2018
Jinshajiang belt, China	202-600 (74)	5.5-44.7	0.43-1.20	—	H ₂ O	Wang et al., 2018
Govin, Iran	146-425 (47)	2.5-37.0	0.56-0.97	—	H ₂ O	Alipour-Asll, 2019
Quebrada del Diablo, Argentina	162-307 (5)	1.2-1.7	0.74–0.92	_	H ₂ O	D'Annunzio, Rubinstein, 2019
Kay Tanda, Philippines	203-367 (152)	3.4-8.4	0.68-0.89-	—	H ₂ O	Frias et al., 2019
Grasberg, Indonesia	255-700 (25)	6.4–54.0	0.63–1.24	_	H ₂ O	Mernagh, Mavrogenes, 2019
Getchell, Nevada, USA	120-200 (9)	4.0-14.0	0.97-0.98	_	H ₂ O	Groff, 2019
Ali Adde, Hes Daba, Djibouti	150-265 (6)	0.2–3.4	0.81-0.92	_	H ₂ O	Moussa et al., 2019
Poboya, Indonesia	150-270 (3)	0.1-2.6	0.79-0.92	_	H ₂ O	Rivai et al., 2019
Salu Bulo, Indonesia	132-368 (6)	3.5-8.5	0.75-0.97	_	$H_2O + CO_2 +$	Tuakia et al., 2019
					$+ N_2$	
Lubin-Zardeh, Iran	94-339 (51)	0.2–17.0	0.89-1.03	_	H ₂ O	Zamanian et al., 2019
Koru, Turkey	113-342 (48)	0.2-11.1	0.78-0.95	_	H ₂ O	Bozkaya et al., 2020
Kışladağ, Turkey	250-600 (35)	1.0-49.0	0.81-0.95	—	H ₂ O	Hanilçi et al., 2020
Grasberg, Indonesia	266-700 (403)	26.4-88.0	0.40-1.55	26-1199 (413)	H ₂ O	Mernagh et al., 2020
Latala, Iran	144-285 (24)	0.2-7.7	0.82-0.93	_	$H_2O + CO_2 +$	Padyar et al., 2020
					$+ H_2$	

Таблица 2. Окончание

Примечание. *Т* – температура гомогенизации, С – соленость флюида, выраженная в мас. % экв. NaCl; *d* – плотность водного флюида, *P* – давление флюида; * – состав газовой фазы флюидных включений. В скобках указано количество определений величин температуры гомогенизации, солености и плотности (эти параметры оценивались вместе, поэтому число в скобках около интервала значений температур характеризует количество определений всех трех параметров), давление оценивалось отдельно по ассоциациям сингенетичных включений, количество оценок давлений показано отдельно (число в скобках около значений давлений).

КРАТКИЙ ОБЗОР КАЙНОЗОЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА

Рассмотренные в данной статье месторождения золота охватывают главные золотоносные провинции с месторождениями золота кайнозозойского возраста: орогенные месторождения золота Аляски, Британской Колумбии, Италии, Австрии, Новой Зеландии и Тибета, эпитермальные, порфировые и месторождения типа Карлин Запада США, Перу, Чили, Аргентины, Мексики, Панамы, Джибути, Словакии, Румынии, Греции, Армении, Грузии, Турции, Ирана, Дальнего Востока России, Камчатки, Японии, Индонезии, Филиппин и Китая. Возраст рассмотренных в статье месторождений приводится по имеющимся в публикации сведениям (табл. 1). Если для месторождения существует изотопная оценка возраста, то в табл. 1 приведено конкретное значение возраста. В случае определения возраста по геологическим данным в табл. 1 указано только название эры. По запасам золота изученные месторождения охватывают весь диапазон возможных значений от мелких месторождений (менее 10 т) до суперкрупных (более 1000 т). Запасы месторождений приводятся по опубликованным в открытых источниках данным, как правило, с учетом добытого за все время эксплуатации месторождений золота. Жирным шрифтом в табл. 1 выделены месторождения с запасами более 100 т, обычно относимые к крупным и суперкрупным. Порядок расположения месторождений в табл. 1



Рис. 2. Диаграмма "температура–соленость" для минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота). *1* – данные по месторождениям, *2* – кривая растворимости для системы H₂O–KCl.



Рис. 3. Диаграмма "температура—давление" для минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).

и 2 соответствует хронологии публикаций статей с данными о параметрах и составе флюидов.

Возраст и запасы золота кайнозойских месторождений приведены в табл. 1. Они расположены в разных странах: США, Канаде, России, Перу, Чили, Аргентины, Мексики, Панамы, Джибути, Италии, Австрии, Словакии, Румынии, Греции, Турции, Китае, Японии, Индонезии, Филиппинах и Новой Зеландии. Большая часть месторождений золота являются жильными и относятся к главным промышленным типам месторождений золота (Frimmel et al., 2005): эпитермальным, порфировым и орогенным.

Следует отметить, что в рассматриваемую выборку попали широко известные крупные месторождения золота кайнозоя: Grasberg, Индонезия; Gold Acres и Gold Quarry, США; Bajo de la Alumbrera, Apreнтина; Lepanto и Far Southeast, Филиппины; Hishikari, Япония; Rosia Montana, Румыния; Golden Cross, Новая Зеландия; Round Mountain, Comstock и Carlin, США; Многовершинка,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

Россия; La Herradura, Мексика; Daping и Beiya, Китай; Kışladağ, Турция; Bralorne-Pioneer, Канада; Alaska-Juneau, McLaughlin, Cove и Getchell trend, США; Zod, Армения.

ХАРАКТЕРИСТИКА ФЛЮИДОВ КАЙНОЗОЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Основные параметры флюидов кайнозойских месторождений золота приведены в табл. 2. В целом диапазон изменения физико-химических параметров флюидов кайнозойских месторождений весьма широк (рис. 2, 3, табл. 3).

Кайнозойские минералообразующие флюиды золоторудных месторождений характеризуются очень широким интервалом температур от 50 до 845°С (в среднем 290°С, рис. 2, 4, табл. 3) и солености от 0.1 до 88.0 мас. % экв. NaCl (в среднем 13.1 мас. % экв. NaCl, рис. 2, 5, табл. 3). Наиболее высокие температуры (до 845°С) получены для минералообразующих флюидов порфировых ме-

Возраст, млн лет	Температура, °С	Давление, бар	Соленость, мас. % экв. NaCl	*Слабосоленые флюиды, % от <i>п</i>	п					
Все месторождения										
Кайнозой	50-845	20-3600	0.1-88.0	55.0	3867					
0-70	(290)	(1040)	(13.1)	_	_					
Мезозой	75–955	30-3700	0.1-82.0	33.6	2947					
70-252	(270)	(1040)	(11.9)	_	_					
Палеозой	50-600	5-3500	0.1-66.8	34.4	1459					
252-540	(260)	(1420)	(9.6)	_	_					
Протерозой	50-615	120-6500	0.1-68.0	29	970					
540-2500	(240)	(2000)	(14.9)	_	_					
Архей	50-570	330-6400	0.1-63.0	37.9	311					
2500-3200	(250)	(1750)	(10.3)	_	_					
	Крупные месторождения									
Кайнозой	70-845	26-3400	0.1 - 88.0	335	1003					
0-70	(400)	(480)	(29.0)	_	_					
Мезозой	80-600	40-3000	0.1-63.0	37.1	1097					
70-252	(250)	(975)	(9.5)	_	_					
Палеозой	50-600	4-3460	0.2-62.4	23.2	392					
252-540	(265)	(1330)	(10.4)	_	_					
Протерозой	50-510	120-3900	0.1-61.1	12.2	238					
540-2500	(250)	(1410)	(22.4)	_	_					
Архей	70-520	700-6400	0.1-63.0	46.1	89					
2500-3200	(250)	(2320)	(11.0)	_	_					

Таблица 3. Средние величины основных физико-химических параметров минералообразующих флюидов месторождений золота и пределы их вариаций

*К слабосоленым отнесены флюиды, содержащие менее 5 мас. % экв. NaCl: *n* – число определений; в скобках приведено среднее значение.

сторождений, которых много среди кайнозойских месторождений золота (Bingham Canyon, США; Kışladağ, Турция; Bajo de la Alumbrera, Apгентина: и др.). При этом часть данных по меднозолото-порфировому месторождению Grasberg (с температурами выше 700°С) исключена из рассмотрения по причине сомнений в их соответствии условиям формирования руд (Mernagh, Mavrogenius, 2019; Mernagh et al., 2020). Можно достаточно уверенно сделать вывод, что эти флюиды отделялись непосредственно от магматических очагов, возможно, связанных с мантийным магматизмом. Т.е. золотая минерализация в этих месторождениях формировалась магматическим флюидом, отделившимся от магматического очага в форме хлоридного рассола, который на ранних стадиях рудного процесса имел достаточно высокие температуры. Значительная часть данных лежит в более узком диапазоне температур: от 150 до 350°С (рис. 2). Доля слабоминерализованных флюидов (менее 5 мас. %) составляет 55.0% от общего количества изученных включений. В составе флюидов установлены H₂O, NaCl,

 CO_2 и CH_4 . Флюиды в начальные периоды рудоотложения часто были гетерогенными, т.е. состояли из двух сосуществующих фаз (водно-солевого раствора и газовой фазы). Оценки давлений по включениям гетерогенных флюидов составили от 3600 до 20 бар (среднее 600, рис. 3, 6, табл. 3) в температурном интервале 700–160°С.

Следует отметить, что детальность данных об условиях формирования разных месторождений различается: количество замеров для разных месторождений сильно изменяется от 1-2 до более 500. Однако в данной работе не производится сравнительной оценки условий формирования отдельных месторождений. Все рассматриваемые оценки физико-химических параметров характеризуют условия формирования золоторудной минерализации в целом. Они равноправны и достоверны, поэтому они могут быть учтены при оценке условий формирования месторождений золота.

Надо отметить, что параметры формирования крупных и суперкрупных кайнозойских месторождений несколько отличаются от всей выборки



Рис. 4. Гистограмма температур минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).



Рис. 5. Гистограмма величин солености минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).

данных (рис. 2–6, табл. 3). Средние величины температур и солености флюидов крупных и суперкрупных месторождений выше, чем средние величины этих же параметров для полной выборки данных по кайнозойским флюидам (табл. 3), что свидетельствует о преобладании среди крупных месторождений золота высокотемпературной минерализации. При этом гистограмма температур минералообразующих флюидов крупных месторождений многомодальная, что связано с наличием крупных месторождений золота различных генетических типов: эпитермальных, порфировых и орогенных.

ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЛЮИДОВ

Газовые компоненты флюидных включений в минералах анализируются или деструктивными методами (масс-спектрометрия и газовая хроматография), или недеструктивными (раман-спектроскопия) методами. Деструктивные методы не-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

заменимы при анализе непрозрачных и флюоресцирующих минералов и объектов с включениями очень малых размеров. Кроме того, эти методы позволяют определять воду — основной компонент флюидных включений и рассчитывать концентрации летучих компонентов. Их преимущества и недостатки подробно описаны в работе (Миронова и др., 1995). Со временем деструктивные методы все более вытесняются недеструктивными, на долю последних приходится уже более 75% всех публикуемых результатов (Миронова, 2010).

Метод раман-спектроскопии дает качественный состав и соотношения газовых компонентов во флюиде. Чтобы перейти к их концентрации в растворе, необходимо изучать эти же включения методом микротермометрии. Именно комбинация двух методов по рекомендации (Dhamelincourt et al., 1979) наиболее часто применяется в работах последних лет (Миронова, 2010). Авторы обычно приводят результаты раман-спектроскопии, т.е. относитель-



Рис. 6. Гистограмма давлений минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений золота. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).

ные содержания основных газовых компонентов, и затем — их концентрации, рассчитанные с использованием ланных микротермометрии. Критический обзор методов и результатов газовых анализов флюидных включений был опубликован в 2010 г. (Миронова, 2010). Полученные этими методами результаты составляют базу данных, начатую в 1964 г. (Наумов и др., 2009). В настоящее время база данных по летучим компонентам флюидных включений в минералах содержит уже более 11000 определений, которые свидетельствуют о том, что основными летучими компонентами земной коры являются H₂O и CO₂. Активно участвуют в природных процессах восстановленные формы углерода в виде метана, а также азот и в некоторых случаях сероводород.

Для минералов золоторудных месторождений кайнозойского возраста в настоящее время в базе данных имеется 284 анализа летучих компонентов из 13 месторождений. Эти данные представлены в табл. 4 и на рис. 7. Флюиды этих месторождений отличает от древних флюидов более высокая доля воды и, соответственно, меньшее количество растворенных газов, которые представлены в основном углекислотой. Для большинства приведенных месторождений описаны минералы, содержащие флюидные включения с признаками кипения. Многие авторы именно кипением объясняют осаждение золота и вертикальную зональность при формировании эпитермальных месторождений (Hedenquist et al., 1998).

В табл. 5 приведен средний состав флюидов кайнозойского возраста для сравнения с более древними флюидами, данные по которым были опубликованы ранее (Прокофьев и др., 2017, 2018, 2020). Отмеченные там тенденции в изменении газового состава флюидов с возрастом для кайнозойских месторождений подтвердились полностью: среднее содержание воды увеличилось, доля углекислоты среди газовых компонентов существенно превалирует, а соотношение окисленной и восстановленной форм углерода (CO₂/CH₄) увеличилось в десятки раз, что говорит об окислительном характере флюида. Таким образом, общей чертой кайнозойских флюидов можно считать окислительный характер, что выражается в существенном преобладании углекислоты над метаном во флюидах большинства изученных месторождений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры минералообразующих флюидов кайнозойских месторождений логично обсуждать в сравнении с ранее опубликованными данными по флюидам золотых месторождений докембрия, палеозоя и мезозоя (Прокофьев и др., 2017, 2018, 2020), общие интервалы данных для которых мы привели в табл. 3 и 5. Чтобы более корректно сравнивать большие массивы данных по параметрам флюида, были использованы диаграммы размаха (или ящичные диаграммы), которые уже применялись для сравнения параметров орогенных месторождений золота разного возраста (Ргоkofiev, Naumov, 2020). На таких диаграммах хорошо видны тенденции изменения параметров минералообразующих флюидов во времени от архейских до кайнозойских месторождений (рис. 8–10).

Средняя температура флюидов кайнозойских месторождений золота немного выше, чем у более древних, несмотря на близкий общий диапазон (табл. 3). Однако максимальные выбросы температуры растут по мере уменьшения возраста (рис. 8а). Еще больше эта тенденция проявлена для крупных месторождений (рис. 8б). Возможно, это связано с общим увеличением доли магматического флюида при формировании более молодых эндогенных месторождений золота.

Месторождение,		П					
регион	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	n	литература	
Mclaughlin, Califor- nia,USA	96.7–99.9 (99.0)	0.1–2.2 (0.6)	0.0-0.8 (0.1)	0-1.4 (0.3)	37	Sherlock et al., 1995	
Apacheta, Peru	_	62.9–100 (85.9)	_	0.7–6.7 (2.6) *	16	Andre-Mayer et al., 2002	
Банска Штьявница, Словакия	91.6–99.9 (98.6)	0.1-8.4 (1.3)	0-0.03 (0.0)	0-0.85 (0.1)	34	Коваленкер и др., 2006	
Shila-Paula, Peru	—	78.7–100 (87.2)	_	0.0-20.6 (10.3)	3	Chauvet et al., 2006	
Zopkhito, Georgia	67.2–95.0 (72.6)	1.2-100 (14.5)	0.00	0.0-95.6 (12.9)	14	Kekelia et al., 2008	
Mazhala, China	_	97.3–99.6 (98.2)	0.0-0.3 (0.2)	0.4–2.7 (1.7)	14	Zhai et al., 2014	
Zhemulang, China	—	74.7–94.4 (89.9)	0.0-1.7 (0.6)	5.1-24.5 (9.6)	14	Zhai et al., 2014	
Chelopech, Bulgaria	99.3–99.8 (99.8)	0.05-0.09 (0.08)	0.01-0.02 (0.01)	0.04-0.09 (0.06)	4	Piperov et al., 2017	
Nevada, USA	62.4–98.9 (92.6)	0.7-10.2 (3.5)	0.06-22.1 (2.4)	0.1-6.9 (1.5)	51	Groff, 2018	
Twin Creeks, Nevada, USA	96.6–99.7 (98.7)	0.1–2.2 (0.9)	0.0-0.18 (0.04)	0.0-1.55 (0.3)	46	Groff, 2019	
Getchell, Nevada, USA	87.9–99.8 (97.0)	0.1-11.0 (2.6)	0.01-0.28 (0.05)	0.0-1.6 (0.3)	44	Groff, 2019	
Kay Tanda, Philippines	93.6–99.8 (99.6)	0.2-0.4 (0.3)	0.0	0.01-0.08 (0.06)	5	Frias et al., 2019	
Latala, Iran	_	46—97**	0.0	0.0	2	Padyar et al., 2020	
Среднее по место- рождениям	95.6	2.5	0.6	1.3	235		
Среднее по место- рождениям	—	95.0	0.2	4.8	49		

Таблина 4.	Состав летучих компонентов	рудообразующих с	bлюилов кайнозойских	месторожлений золота
таолица п	coeffab hery mix kommonement	рудоооризующим	рлондов каллозопеких	месторольдении золота

Примечания. *n* – количество определений. Состав флюидных включений приведен без учета других газов (H₂S, углеводороды и другие) и растворенных солей. В скобках указано среднее содержание. Приведенные в таблице результаты с водой выполнены путем вскрытия флюидных включений (газовая хроматография и масс-спектрометрия) или расчетным путем по данным раман-спектрометрии и микротермометрии; без воды – методом раман-спектрометрии индивидуальных включений без их вскрытия. * – определен также H₂S; ** – кроме CO₂ определен только водород.

Таблица 5. Состав летучих компонентов флюидных включений в минералах золоторудных месторождений разного возраста, полученный валовыми и индивидуальными методами (мол. %)

Возраст –		Валовые методы						Индивидуальные методы			
	n_1	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	<i>n</i> ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /CH ₄	<i>n</i> ₂
Архей	10	79.4	11.0	9.4	0.3	217	78.2	19.6	2.2	4.0	170
Протерозой	11	73.2	24.2	1.5	1.1	155	67.5	17.9	14.6	3.8	217
Палеозой	26	86.9	12.1	0.8	0.2	406	72.1	18.6	9.3	3.9	537
Мезозой	20	94.0	4.7	0.7	0.6	369	78.2	3.8	18.0	20.6	58
Кайнозой	13	95.6	2.5	0.6	1.3	235	95.0	0.2	4.8	475	49

Примечания. n_1 — количество месторождений, n_2 — количество анализов. Состав флюидных включений приведен без учета других газов (H₂S, углеводороды и другие) и растворенных солей. Приведенные в таблице результаты с водой выполнены путем вскрытия флюидных включений (газовая хроматография и масс-спектрометрия) или расчетным путем по данным раман-спектрометрии и микротермометрии; без воды — методом раман-спектрометрии индивидуальных включений без их вскрытия.



Рис. 7. Треугольные диаграммы, характеризующие соотношение газовых компонентов минералообразующих флюидов на золоторудных месторождениях кайнозойского возраста. Количество определений: 198 (а), 183 (б).



Рис. 8. Диаграмма размаха для величин температур гомогенизации флюидных включений в минералах месторождений золота разного возраста. По горизонтальной оси обозначен возраст месторождений (AR – архей, PR – протерозой, Pz – палеозой, Mz – мезозой, Cz – кайнозой). а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).

На этом и следующих рисунках (9, 10) линия в боксе — медиана, крестик — среднее значение, точки — выбросы. Длина нижнего "уса" рассчитана как разность первого квартиля и полутора межквартильных расстояний; длина верхнего как сумма третьего квартиля и полутора межквартильных расстояний.

Средняя величина солености флюидов кайнозойских месторождений золота несколько ниже, чем более древних (рис. 9а). Наблюдается отчетливый максимум солености для минералообразующих флюидов протерозойских месторождений золота. Этот максимум еще сильнее проявлен в данных по флюидам крупных месторождений золота (рис. 9б). Однако этот максимум для флюидов крупных месторождений проявлен как локальный, поскольку флюиды крупных месторождений золота кайнозоя имеют максимальную соленость. Это явно связано с большей ролью в кайнозое высокотемпературных магматогенных флюидов, участвующих в формировании крупных месторождений золота порфирового типа, преобладавших в эту эпоху.

Средняя величина флюидного давления для кайнозойских месторождений золота заметно ниже, чем для более древних (рис. 10а). Наблюдается закономерное снижение среднего давления флюида от протерозойских месторождений золота к кайнозойским, которое можно объяснить уменьшением величины эрозионного среза от



Рис. 9. Диаграмма размаха для величин солености растворов флюидных включений в минералах месторождений золота разного возраста. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).



Рис. 10. Диаграмма размаха для величин давлений, оцененных по данным исследования флюидных включений в минералах месторождений золота разного возраста. а – все месторождения, б – крупные месторождения (более 100 т золота).

древних месторождений золота к молодым. Потому на древних месторождениях могут оказаться доступными для изучения наиболее глубокие части гидротермальных золоторудных рудообразующих систем. Несколько выбиваются из общей картины величины давлений для архейских флюидов, не обнаруживающие максимум по давлению. Возможно, это связано с неполнотой данных о параметрах архейских минералообразующих флюидов, из-за уничтожения части архейских месторождений эрозией. Во всяком случае, для флюидов крупных месторождений золота мы видим монотонное снижение флюидного давления от древних месторождений к молодым (рис. 10б).

С такой интерпретацией согласуется и самая меньшая величина минимального флюидного

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

давления на кайнозойских месторождениях, которое также может быть связано с большей сохранностью в кайнозое малоглубинной золотой минерализации. Эти закономерности согласуются с выводами работы (Kesler, Wilkinson, 2006) об уничтожении эрозией практически всей эпитермальной минерализации докембрия.

Газовый состав флюидов кайнозойских месторождений золота свидетельствует о более высокой доле в них воды и уменьшении количества растворенных газов по сравнению с более древними флюидами (табл. 5). В то же время в составе эндогенных кайнозойских флюидов преобладает углекислота по сравнению с другими газами. Величина отношения CO₂/CH₄ заметно растет от древних флюидов к молодым (рис. 11). Возможно, это тоже



Рис. 11. Диаграмма размаха для величин отношения CO₂/CH₄ в минералообразующем флюиде месторождений золота разного возраста.

отражает возрастание доли магматогенного компонента в составе флюидов, формировавших кайнозойские месторождения золота.

Надо отметить, что заметное участие магматических флюидов в формировании кайнозойских месторождений золота хорошо согласуется с современными представлениями о глубинном мантийно-коровом источнике золота в эндогенных флюидах (Горячев, 2019 и др.).

Конечно, выявленные закономерности в изменении состава и физико-химических параметров золотоносных рудообразующих флюидов в истории Земли нуждаются в дальнейшем изучении и детализации, а также проведении таких исследований в пределах отдельных генетических групп месторождений.

Авторы благодарны Н.Е. Савве, Б.Б. Дамдинову и Т.А. Шишкиной за внимательное прочтение рукописи и советы по улучшению текста.

Работа выполнена в рамках тем Государственного задания ИГЕМ РАН № 121041500228-6, ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Боровиков А.А., Лапухов А.С., Борисенко А.С., Сереткин Ю.В. (2009) Физико-химические условия формирования эпитермального Асачинского Аи–Ад месторождения (Южная Камчатка). *Геология и геофизика*. **50**, 897-903.

Горячев Н.А. Месторождения золота в истории Земли. (2019) *Геология рудных месторождений*. **61**(6), 3-18.

Коваленкер В.А., Наумов В.Б., Прокофьев В.Ю., Елень С., Габер М. (2006) Состав магматических расплавов и эволюция минералообразующих флюидов эпитермального Au–Ag–Pb–Zn месторождения Банска Штьявница (Словакия) по данным исследования включений в минералах. *Геохимия*. (2), 141-160. Kovalenker V.A., Naumov V.B., Prokof'ev V.Yu., Jelen S., Gaber M. (2006) Compositions of magmatic melts and evolution of mineral-forming fluids in the Banska Stiavnica epithermal Au–Ag–Pb–Zn deposit, Slovakia: A study of inclusions in minerals. *Geochem. Int.* **44**(2), 118-136.

Миронова О.Ф. (2010) Летучие компоненты природных флюидов по данным изучения включений в минералах: методы и результаты. *Геохимия*. (1), 89-97.

Mironova O.F. (2010) Volatile components of natural fluids: Evidence from inclusions in minerals: methods and results. *Geochem. Int.* **48**(1), 83-90.

Миронова О.Ф., Салазкин А.Н., Наумов В.Б. (1995) Валовые и точечные методы в анализе летучих компонентов флюидных включений. *Геохимия*. 974-984.

Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2009) Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов. *Геохимия*. (8), 825-851.

Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2009) Principal physicochemical parameters of natural mineral-forming fluids. *Geochem. Int.* **47**(8), 777-802.

Прокофьев В.Ю. (1998) Типы гидротермальных рудообразующих систем (по данным исследования флюидных включений). *Геология рудных месторождений*. (6), 514-528.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2017) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений. *Геохимия*. (12), 1069-1087.

Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2017) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Precamrbian gold deposits. *Geochem. Int.* **55**(12), 1047-1065.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2018) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов палеозойских золоторудных месторождений. *Геохимия*. (12), 1141-1157.

Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2018) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Paleozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **56**(12), 1156-1171.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2020) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений. *Геохимия*. **65**(2), 123-144.

Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2020) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Mesozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **58**(2), 128-150.

Alipour-Asll M. (2019) Geochemistry, fluid inclusions and sulfur isotopes of the Govin epithermal Cu-Au mineralization, Kerman province, SE Iran. *J. Geochem. Explor.* **196**, 156-172.

Andre A.S., Leroy J.L. (1999) Fluid inclusions and microfissuration data on the epithermal Au-Ag ore deposits in the Cordillera Shila, southern Peru. *Terra Nostra: ECROFI XV – Abstr. and Program*, 7-9.

Andre-Mayer A.-S., Leroy J.L., Bailly L., Chauvet A., Marcoux E., Grancea L., Llosa F., Rosas J. (2002) Boiling and vertical mineralization zoning: a case study from the Apacheta low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, southern Peru. *Mineral. Dep.* **37**(5), 452-464.

Andreeva E.D., Matsueda H., Okrugin V.M., Takahashi R., Ono Sh. (2013) Au–Ag–Te mineralization of the low-sulfi-
dation epithermal Aginskoe deposit, Central Kamchatka, Russia. *Res. Geol.* **63**, 337-349.

Beaty D.W., Cunninghem C.G., Rye R.O., Steven T.A., Gonzalez-Urien E. (1986) Geology and geochemistry of the Deer Trail Pb–Zn–Ag–Au–Cu Manto deposits, Marysvale district, West-Central Utah. *Econ. Geol.* **81**, 1932-1952.

Bethke P.M., Rye R.O., Stoffregen R.E., Vikre P.G. (2005) Evolution of the magmatic-hydrothermal acid-sulfate system at Summitville, Colorado: integration of geological, stable-isotope, and fluid-inclusion evidence. *Chem. Geol.* **215**, 281-315.

Bodnar R.J. (1983) A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusions fluids. *Econ. Geol.* **78**, 535-542.

Bodnar R.J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of $H_2O-NaCl$ solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 683-684.

Bozkaya G., Banks D. (2015) Physico-chemical controls on ore deposition in the Arapucandere Pb–Zn–Cu-precious metal deposit, Biga Peninsula, NW Turkey. *Ore Geol. Rev.* **66**, 65-81.

Bozkaya G., Bozkaya Ö., Banks D.A., Gökçe A. (2020) P-T-X constraints on the Koru epithermal base-metal (\pm Au) deposit, Biga Peninsula, NW Turkey. *Ore Geol. Rev.* **119**, 103349.

Brown, P.E. (1989) Flincor: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am. Mineral.* 74, 1390-1393.

Camprubi A., Gonzalez-Partida E., Iriondo A., Levresse G. (2006) Mineralogy, fluid characteristics, and depositional environment of the Paleocene epithermal Au-Ag deposits of the El Barqueno district, Jalisco, Mexico. *Econ. Geol.* **101**, 235-247.

Chauvet A., Bailly L., Andre A.-S., Monie P., Cassard D., Tajada F.L., Vargas J.R., Tuduri J. (2006) Internal vein texture and vein evolution of the epithermal Shila-Paula district, southern Peru. *Mineral. Deposita.* **41**, 387-410.

Christie A.B., Simpson M.P., Brathwaite R.L., Mauk J.L., Simmons S.F. (2007) Epithermal Au-Ag and related deposits of the Hauraki goldfield, Coromandel volcanic zone, New Zealand. *Econ. Geol.* **102**, 785-816.

Cocker H.A., Mauk J.L., Rabone S.D.C. (2013) The origin of Ag–Au–S–Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand. *Mineral. Deposita.* **48**, 249-266.

Corral I., Cardellach E., Corbella M., Canals A., Griera A., Gómez-Gras D., Johnson C.A. (2017) Origin and evolution of mineralizing fluids and exploration of the Cerro Quema Au–Cu deposit (Azuero Peninsula, Panama) from a fluid inclusion and stable isotope perspective. *Ore Geol. Rev.* **80**, 947-960.

Craw, D. (1992) Fluid evolution, fluid immiscibility and gold deposition during Cretaceous-Recent tectonics and uplift of the Otago and Alpine Schist, New Zealand. *Chem. Geol.* **98**, 221-236.

Craw D., Teagle D.A.H., Belocky R. (1993) Fluid immiscibility in late-Alpine gold-bearing veins, Eastern and Northwestern European Alps. *Mineral. Deposita.* **28**, 28-36.

D'Annunzioa M.C., Rubinstein N. (2019) The Quebrada del Diablo Lower West Au deposit (Gualcamayo mining

district, Argentina): A Carlin-type mineralization? J. South Amer. Earth Sci. 92, 95-106.

Davies A.G.S., Cooke D.R., Gemmell J.B. (2008) Hydrothermal breccias and veins at the Kelian gold mine, Kalimantan, Indonesia: Genesis of a large epithermal gold deposit. *Econ. Geol.* **103**, 717-757.

De Ronde C.E.J., Blattner P. (1988) Hydrothermal alteration, stable isotopes, and fluid inclusions of the Golden Cross epithermal gold-silver deposit, Waihi, New Zealand. *Econ. Geol.* **83**, 895-917.

Dhamelincourt P., Beny J.-M., Dubessy J., Poty B. (1979) Analyse d'inclusions fluides a la microsonde MOLE a effet Raman. *Bull. Mineral.* **102**, 600-610.

Diamond L.W. (1990) Fluid inclusions evidence for P-V-T-X evolution hydrothermal solutions in late-alpine goldquartz veins at Brusson, Val d'Ayas, Northwest Italian Alps. *Amer. J. Sci.* **290**, 912-958.

Frias S.M.P., Imai A., Takahashi R., Balangue-Tarriela M.I.R., Arcilla C., Blamey N. (2019) Geology, alteration, and mineralization of the Kay Tanda epithermal gold deposit, Lobo, Batangas, Philippines. *Res. Geol.* **69**, 351-384.

Frimmel H.E., Groves D.I., Kirk J., Ruiz J., Chesley J., Minter W.E.L. (2005) The Formation and Preservation of the Witwatersrand Goldfields, the World's Largest Gold Province. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 769-797.

Ge L.S., Deng J., Li H.G., Yang L.Q., Zhang W.Z., Yuan S.S., Xing J.B. (2007) Superposed mineralization in Daping Au– Cu–Ag–Pb deposit, Yunnan province: Evidences from geology, fluid inclusion and stable isotopes. *Acta Petrol. Sinica*. **23**, 2131-2143.

Goldfarb R.J., Leach D.L., Miller M.L., Pickthorn W.J. (1986) Geology, metamorphic setting, and genetic constraints of epigenetic lode-gold mineralization within the Cretaceous Valdez Group, south-central Alaska: *Geolog. Assoc. Canada Special Paper.* **32**, 87-105.

Goldfarb R.J., Leach D.L., Rose S.C., Landis G.P. (1989) Fluid inclusion geochemistry of gold-bearing quartz veins of the Juneau gold belt, southeastern Alaska – implications for ore genesis. *Econ. Geol. Monograph.* **6**, 363-375.

Groff J.A. (2018) Distinguishing generations of quartz and a distinct gas signature of deep high-grade Carlin-type gold mineralization using quadrupole mass spectrometry. *Ore Geol. Rev.* **95**, 518-536.

Groff J.A. (2019) Evidence of boiling and epithermal vein mineralization in Carlin-type deposits on the Getchell trend, Nevada. *Ore Geol. Rev.* **106**, 340-350.

Groff J.A., Campbell A.R., Norman D.I. (2002) An evaluation of fluid inclusion microthermometric data for orpiment-realgar-calcite-barite-gold mineralization at the Betze and Carlin mines, Nevada. *Econ. Geol.* **97**, 1341-1346.

Gropper H., Calvo M., Crespo H., Bisso C.R., Cuadra W.A., Dunkerley P.M., Aguirre E. (1991) The epithermal gold-silver deposit of Choquelimpie, Northern Chile. *Econ. Geol.* **86**, 1206-1221.

Hakim A.Y.A., Melcher F., Prochaska W., Bakker R., Rantitsch G. (2018) Formation of epizonal gold mineralization within the Latimojong Metamorphic Complex, Sulawesi, Indonesia: Evidence from mineralogy, fluid inclusions and Raman spectroscopy. *Ore Geol. Rev.* **97**, 88-108.

Hanilçi N., Bozkaya G., Banks D.A., Bozkaya O., Prokofiev V., Öztaş Y. (2020) Fluid inclusion characteristics of the Kışladağ porphyry Au deposit, Western Turkey. *Minerals* **10**, 64, 1-16.

Harris A.C., Kamenetsky V.S., White N.C., van Achterbergh E., Ryan C.G. (2003) Melt inclusions in veins: Linking magmas and porphyry Cu deposits. *Science*. **302**(5653), 2109-2111.

Harris A.C., Kamenetsky V.S., White N.C., Steele D.A. (2004) Volatile phase separation in silicic magmas at Bajo de la Alumbrera porphyry Cu-Au deposit, NW Argentina. *Resource Geol.* **54**, 341-356.

He W., Yang L., Brugger J., Campbell Mc C.T.C., Luc Y., Bao X., Gao X., Lua Y., Xing Y. (2017) Hydrothermal evolution and ore genesis of the Beiya giant Au polymetallic deposit, western Yunnan, China: Evidence from fluid inclusions and H–O–S–Pb isotopes. *Ore Geol. Rev.* **90**, 847-862.

Hedenquist J.W., Arribas A.J., Reynolds T.J. (1998) Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geol.* **93**, 373-404.

Hedenquist J.W., Matsuhisa Y., Izawa E., White N.C., Giggenbach W.F., Akiro M. (1994) Geology, geochemistry and origin of high sulfidation Cu-Au mineralization in the Nansatsu district, Japan. *Econ. Geol.* 89, 1-30.

Imer E.U., Gulec N., Kuscu I., Fallick A.E. (2013) Genetic investigation and comparison of Kartaldag and Madendag epithermal gold deposits in Canakkale, NW Turkey. *Ore Geol. Rev.* **53**, 204-222.

Jewell P.W., Parry W.T. (1988) Geochemistry of the Mercur gold deposit (Utah, USA). *Chem. Geol.* **69**, 245-265.

Jiang S.H., Nie F.J., Hu P., Lai X.R., Liu Y.F. (2009) Mayum: an orogenic gold deposit in Tibet, China *Ore Geology Reviews.* **36**(1–3), 160-173.

Johnson T.W., Meinert L.D. (1994) Au-Cu-Ag skarn and replacement mineralization in the McLaren deposit, New World district, Park County, Montana. *Econ. Geol.* **89**, 969-993.

Johnson T.W., Thompson T.B. (2006) Breccia- and carbonate-hosted Au–Cu–Ag replacement mineralization associated with the Homestake porphyry intrusive complex, New World district, Montana. *Econ. Geol.* **101**, 955-980.

Johnston M.K., Thompson T.B., Emmons D.L., Jones K. (2008) Geology of the Cove mine, Lander County, Nevada, and a genetic model for the McCoy-Cove hydrothermal system. *Econ. Geol.* **103**, 759-782.

Kamilli R.J., Ohmoto H. (1977) Paragenesis, zoning, fluid inclusion, and isotopic studies of the Finlandia vein, Colqui district, Central Peru. *Econ. Geol.* **72**, 950-982.

Karimpour M.H., Shafaroudi A.M., Bajestani A.M., Schader R.K., Stern Ch.R., Farmer L., Sadeghi M. (2017) Geochemistry, geochronology, isotope and fluid inclusion studies of the Kuh-e-Zar deposit, Khaf-Kashmar-Bardaskan magmatic belt, NE Iran: Evidence of gold-rich iron oxide–copper–gold deposit. J. Geochem. Explor. **183**, 58-78.

Kekelia S.A., Kekelia M.A., Kuloshvili S.I., Sadradze N.G., Gagnidze N.E., Yaroshevich V.Z., Asatiani G.G., Doebrich J.L., Goldfarb R.J., Marsh E.E. (2008) Gold deposits and occurrences of the Greater Caucasus, Georgia Republic: Their genesis and prospecting criteria. *Ore Geol. Rev.* **34**, 369-386.

Kelson C.R., Crowe D.E., Stein H.J. (2008) Geochemical and geochronological constraints on mineralization within the Hilltop, Lewis, and Bullion mining district, Battle Mountain-Eureka trend, Nevada. *Econ. Geol.* **103**, 1483-1506.

Kesler S.E., Wilkinson B.H. (2006) The role of exhumation in the temporal distribution of ore deposits. *Econ. Geol.* **101**, 919-922.

Kodera P., Lexa J., Rankin A.H., Fallik A.E. (2005) Epithermal gold veins in a caldera setting: Banska Hodrusa, Slovakia. *Mineral. Deposita.* **39**, 921-943.

Kouhestani H., Ghaderi M., Chang Zh., Zaw Kh. (2015) Constraints on the ore fluids in the Chah Zard brecciahosted epithermal Au–Ag deposit, Iran: Fluid inclusions and stable isotope studies. *Ore Geol. Rev.* **65**, 512-521.

Kouhestani H., Mokhtari M.A.A., Chang Zh., Stein H.J., Johnson C.A. (2018) Timing and genesis of ore formation in the Qarachilar Cu–Mo–Au deposit, Ahar-Arasbaran metallogenic zone, NW Iran: Evidence from geology, fluid inclusions, O–S isotopes and Re–Os geochronology. *Ore Geol. Rev.* **102**, 757-775.

Lattanzi P.F., Curti E., Bastogi M. (1989) Fluid inclusions studies on the gold deposits on the Upper Anzasca Valley, Northwestern Alps, Italy. *Econ. Geol.* **84**, 1382-1397.

Leitch C.H.B., Godwin C.I., Brown T.H., Taylor B.E. (1991) Geochemistry of mineralizing fluids in the Bralorne-Pioneer mesothermal gold vein deposit, British Columbia, Canada. *Econ. Geol.* **86**, 318-353.

Li G.M., Qin K.Z., Ding K.S., Liu T.B., Li J.X., Wang S.H., Jiang S.Y., Zhang X.C. (2006) Geology, Ar-Ar age and mineral assemblage of Eocene skarn Cu–Au+/–Mo deposits in the Southeastern Gangdese arc, Southern Tibet: implications for deep exploration. *Res. Geol.* **56**, 315-336.

Lindblom S. (1991) Organic matter and gold deposition in disseminated gold deposits in Nevada. Source, Transport and Deposition of Metals, Balkema, Rotterdam, 553-556.

Liu H., Bi X., Lu H., Hu R., Lan T., Wang X., Huang M. (2018) Nature and evolution of fluid inclusions in the Cenozoic Beiya gold deposit, SW China. *J. Asian Earth Sci.* **161**, 35-56.

Majzlan J., Berkh Kh., Kiefer S., Koděra P., Fallick A.E., Chovan M., Bakos F., Biroň A., Ferenc S., Lexa J. (2018) Mineralogy, alteration patterns, geochemistry, and fluid properties of the Ag-Au epithermal deposit Nová Baňa, Slovakia. *Miner Petrol.* **112**, 1-23.

Mancano D.P., Campbell A.R. (1995) Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu–Au deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 3909-3916.

Márquez-Zavalía M.F., Heinrich C.A. (2016) Fluid evolution in a volcanic-hosted epithermal carbonate—base metal—gold vein system: Alto de la Blenda, Farallón Negro, Argentina. *Mineral. Deposita.* **51**, 873-902.

Mernagh T., Mavrogenes J. (2019) Significance of high temperature fluids and melts in the Grasberg porphyry copper-gold deposit. *Chem. Geol.* **508**, 210-224.

Mernagh T.P., Leys C., Henley R.W. (2020) Fluid inclusion systematics in porphyry copper deposits: The super-giant Grasberg deposit, Indonesia, as a case study. *Ore Geol. Rev.* **123**, 103570.

Milesi J.P., Marcoux E., Sitorus T., Simandjuntak M., Leroy J., Bailly L. (1999) Pongkor (west Java, Indonesia): a

Pliocene supergene-enriched epithermal Au–Ag–Mn) deposit. *Mineral. Deposita.* **34**, 131-149.

Miller L.D., Goldfarb R.J., Snee L.W., Cent C.A., Kirkham R.A. (1995) Structural geology, age, and mechanisms of gold vein formation at the Kensington and Jualin deposits, Berners Bay District, Southeast Alaska. *Econ. Geol.* **90**, 343-368.

Millonig L.J., Beinlich A., Raudsepp M., Fionnuala F., Archibald D.A., Linnen R.L., Groat L.A. (2017) The Engineer mine, British Columbia: An example of epithermal Au-Ag mineralization with mixed alkaline and subalkaline characteristics. *Ore Geol. Rev.* **83**, 235-257.

Mo R.W., Sun X.M., Zhai W., Zhou F., Liang Y.H. (2013) Ore-forming fluid geochemistry and metallogenic mechanism from Mazhala gold-antimony deposit in southern Tibet, China. *Acta Petrol. Sinica.* **29**, 1427-1438.

Molnar F. (1991) Temporal and spatial evolution of hydrothermal fluids in the Au–Ag ore deposit of Telkibanya (Tokaj Mts, NE-Hungary). *Abstr. XI Symposium ECROFI, Firenze*, 149-150.

Moncada D., Baker D., Bodnar R.J. (2017) Mineralogical, petrographic and fluid inclusion evidence for the link between boiling and epithermal Ag-Au mineralization in the La Luz area, Guanajuato Mining District, México. *Ore Geol. Rev.* **89**, 143-179.

Moor W.J., Nash J.T. (1974) Alteration and fluid inclusion studies of the porphyry copper ore body at Bingham, Utah. *Econ. Geol.* **69**, 631-645.

Moritz R., Ghasban F., Singer B.S. (2006) Eocene gold ore formation at Muteh, Sanandaj-Sirjan Tectonic Zone, Western Iran: A result of late-stage extension and exhumation of metamorphic basement rocks within the Zagros orogen. *Econ. Geol.* **101**, 1497-1524.

Moussa N., Boiron M.C., Grassineau N.V., Asael D., Fouquet Y., Le Gall B., Rolet R., Etoubleau J., Delacourt C. (2019) Mineralogy, fluid inclusions and stable isotope study of epithermal Au–Ag–Bi–Te mineralization from the SE Afar Rift (Djibouti). *Ore Geol. Rev.* **111**, 102916.

Munoz C., Fontbote L. (1991) Fluid inclusion and trace element data on the Azulcocha Zn–As–Au) ore deposit, central Peru. *Terra abstr.* **3**, 413-414.

Nash J.T. (1972) Fluid inclusion studies of some gold deposits in Nevada. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 800.

Nash J.T., Cunningham Jr. (1973) Fluid-inclusion studies of the fluorspar and gold deposits, Jamestown district, Colorado. *Econ. Geol.* **68**, 1247-1262.

Nash J.T., Theodore T.G. (1971) Ore fluids in the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada. *Econ. Geol.* **66**, 385-399.

O'Neil J.R., Silberman M.L., Fabbi B.P., Chesterman C.W. (1973) Stable isotope and chemical relations during mineralization in the Bodie mining district, Mono County, California. *Econ. Geol.* **68**, 765-784.

O'Neil J.R., Silberman M.L. (1974) Stable isotope relations in epithermal Au-Ag deposits. *Econ. Geol.* **69**, 902-909.

Padyar F., Rahgoshay M., Tarantola A., Caumon M.-C., Pourmoafi S.M. (2020) High f $H_2 - f S_2$ conditions associated with sphalerite in Latala epithermal base and precious metal deposit, Central Iran: Implications for the composition and genesis conditions of sphalerite. *J. Earth Sci.* **31**, 523-535. Prokofiev V.Yu., Naumov V.B. (2020) Physicochemical Parameters and Geochemical Features of Ore-Forming Fluids for Orogenic Gold Deposits Throughout Geological Time. *Minerals.* **10**(1), 50.

Pudack C., Halter W.E., Heinrich C.A., Pettke T. (2009) Evolution of magmatic vapor to gold-rich epithermal liquid: The porphyry to epithermal transition at Nevados de Famatina, Northwest Argentina. *Econ. Geol.* **104**, 449-477.

Radtke A.S., Rye R.O., Dickson F.W. (1980) Geology and stable isotope studies of Carlin gold deposit, Nevada. *Econ. Geol.* **75**, 641-672.

Rivai T.A., Yonezu K., Syafrizai K., Sanematsu K., Kusumanto D., Imai A., Watanabe A.A. (2019) Low-sulfidation epithermal mineralization in the River Reef Zone, the Poboya Prospect, Central Sulawesi, Indonesia: Vein textures, ore mineralogy, and fluid inclusions. *Res. Geol.* **69**, 385-401.

Roedder E. (1971) Fluid inclusion studies on the porphyrytype ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Econ. Geol.* **66**, 98-120.

Ruiz, F.J.Q. (2008) La Herradura ore deposit: an orogenic gold deposit in Northwestern Mexico. *Thesis of the requirements for the degree of master of sciences*. University of Arisona. 97p.

Saing S., Takanashi R., Imai A. (2016) Fluid inclusion and stable isotope study at the Southeastern Martabe deposit: Purnama, Barani and Horas ore bodies, North Sumatra, Indonesia. *Res. Geol.* **66**, 127-148.

Seo J.H., Guillong M., Heinrich C.A. (2012) Separation of molybdenum and copper in porphyry deposits: The roles of sulfur, redox, and pH in ore mineral deposition at Bingham Canyon. *Econ. Geol.* **107**, 333-356.

Sherlock R.L., Tosdal R.M., Lehrman N.J., Graney J.R., Losh S., Jowett E.C., Kesler S.E. (1995) Origin of the Mc-Laughlin mine sheeted vein complex: metal zoning, fluid inclusion, and isotopic evidence. *Econ. Geol.* **90**, 2156-2181.

Shimizu T. (2018) Fluid inclusion studies of comb quartz and stibnite at the Hishikari Au–Ag epithermal deposit, Japan. *Res. Geol.* **68**, 326-335.

Shimizu T., Matsueda H., Ishiyama D., Matsubaya O. (1998) Genesis of epithermal Au–Ag mineralization of the Koryu mine, Hokkaido, Japan. *Econ. Geol.* **93**, 303-325.

Siahcheshm K., Calagari A.A., Abedini A. (2014) Hydrothermal evolution in the Maher-Abad porphyry Cu–Au deposit, SW Birjand, Eastern Iran: Evidence from fluid inclusions. *Ore Geol. Rev.* **58**, 1-13.

Simmons S.F., Arehart G., Simpson M.P., Mauk J.L. (2000) Origin of massive calcite-veins in the Golden Cross low-sulfidation, epithermal Au-Ag deposit, New Zealand. *Econ. Geol.* **95**, 99-112.

Simpson M.P., Mauk J.L. (2011) Hydrothermal alteration and veins at the epithermal Au-Ag deposits and prospects of the Waitekauri area, Hauraki goldfield, New Zealand. *Econ. Geol.* **106**, 945-973.

Spry P.G. (1987) A fluid inclusion and sulfur isotope study of precious and base metal mineralization spatially associated with the Patch and Gold Cup breccia pipes, Central City, Colorado. *Econ. Geol.* **82**, 1632-1639.

Sun X.M., Zhang Y., Xiong D.X., Sun W.D., Shi G.Y., Zhai W., Wang S.W. (2009) Crust and mantle contributions to gold-forming process at the Daping deposit, Ailaoshan gold belt, Yunnan, China. *Ore Geol. Rev.* **36**, 235-249.

Sun X.M., Wei H.X., Zhai W., Shi G.Y., Liang Y.H., Mo R.W., Han M.X., Zhang X.G. (2010) Ore-forming fluid geochemistry and metallogenic mechanism of Bangbu large-scale orogenic gold deposit in southern Tibet, China. *Acta Petrol. Sinica.* **26**, 1672-1684.

Sun X., Wei H., Zhai W., Shi G., Liang Y., Mo R., Han M., Yi J., Zhang X. (2016) Fluid inclusion geochemistry and Ar–Ar geochronology of the Cenozoic Bangbu orogenic gold deposit, southern Tibet, China. *Ore Geol. Rev.* **74**, 196-210.

Syafrizal Imai A., Motomura Y., Watanabe K. (2005) Characteristics of gold mineralization at the Ciurug vein, Pongkor gold-silver deposits, West Java, Indonesia. *Res. Geol.* **55**, 225-238.

Taghipour B., Ahmadnejad F. (2015) Geological and geochemical implications of the genesis of the Qolqoleh orogenic gold mineralisation, Kurdistan Province (Iran). *Geologos.* **21**(1), 31-57.

Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Ono S. (2006) Polymetallic and Au-Ag mineralizations at the Mutnovskoe deposit in South Kamchatka, Russia. *Res. Geol.* **56**, 141-156.

Takahashi R., Tagiri R., Blamey N.J.F., Imai A., Watanabe Y., Takeuchi A. (2017) Characteristics and behavior of hydrothermal fluids for gold mineralization at the Hishikari deposits, Kyushu, Japan. *Res. Geol.* **67**, 279-299.

Tombros S.F., Seymour K.St., Williams-Jones A.E., Spry P.G. (2008) Later stages of evolution of an epithermal system: Au–Ag mineralizations at Apigania Bay, Tinos Island, Cyclades, Hellas, Greece. *Mineral. Petrol.* **94**, 175-194.

Tuakia M.Z., Takahashi R., Imai A. (2019) Geological and geochemical characteristics of gold mineralization in the Salu Bulo Prospect, Sulawesi, Indonesia. *Res. Geol.* **69**(2), 175-192.

Tuysuz N., Sadiklar B., Er M., Yilmaz Z. (1995) An epithermal gold-silver deposit in the Pontide island arc, Mastra Gumushane, Northeast Turkey. *Econ. Geol.* **90**, 1301-1309.

Vikre P.G. (1989a) Fluid-mineral relations in the Comstock lode. *Econ. Geol.* **84**, 1574-1613.

Vikre P.G. (1989b) Ledge formation at the Sandstorm and Kendall gold mines, Goldfield, Nevada. *Econ. Geol.* **84**, 2115-2138.

Vivian G., Morton R.D., Changkakoti A., Gray J. (1987) Blackdome Eocene epithermal Ag-Au deposit, British Columbia, Canada – Nature of ore fluids. Trans. Inst. Min. Metall. 96, Sec. B, B9-B14.

Wallier S., Rey R., Kouzmanov K., Pettke T., Heinrich C.A., Leary S., O'Connor G., Tamas C.G., Vennemann T., Ullrich T. (2006) Magmatic fluids in the breccia-hosted epithermal Au–Ag deposit of Rosia Montana, Romania. *Econ. Geol.* **101**, 923-954.

Walton L.A. (1987) Geology and Geochemistry of the Venus Au–Ag–Pb–Zn Deposit, Yukon Territory. *Thesis of Master of Science*. Edmonton, Alberta, 113.

Wang D., Bi X., Lu H., Hu R., Wang X., Xu L. (2018) Fluid and melt inclusion study on mineralized and barren porphyries, Jinshajiang-Red River alkali-rich intrusive belt, and significance to metallogenesis. J. Geochem. Explor. 184, 28-39.

Wang J.H., Li W.C., Wang K.Y., Yin G.H., Wu S., Jiang W.T. (2015) The characteristics and evolution of the ore-forming fluids in the Beiya porphyry Au-polymetallic deposit, western Yunnan. *Acta Petrolog. Sinica.* **31**, 3269-3280.

Warmada I.W., Lehmann B., Simandjuntak M., Hemes H.S. (2007) Fluid inclusion, rare-earth element and stable isotope study of carbonate minerals from the Pongkor epithermal gold-silver deposit, west Java, Indonesia. *Res. Geol.* **57**, 124-135.

Wilson M.R., Kyser T.K. (1988) Geochemistry of porphyry-hosted Au-Ag deposits in the Little Rocky Mountains, Montana. *Econ. Geol.* **83**, 1329-1346.

Xu W.Y., Pan F.C., Qu X.M., Hou Z.Q., Yang Z.S., Chen W.S., Yang D., Cui Y. (2009) Xiongcun, Tibet: A telescoped system of veinlet-disseminated Cu (Au) mineralization and late vein-style Au (Ag)-polymetallic mineralization in a continental collision zone. *Ore Geol. Rev.* **36**, 174-193.

Xu X.-W., Cai X.-P., Xiao Q.-B., Peters S.G. (2007) Porphyry Cu-Au and associated polymetallic Fe–Cu–Au deposits in the Beiya area, western Yunnan Province, south China. *Ore Geol. Rev.* **31**, 224-246.

Yilmaz H., Oyman T., Arehart G.B., Colakoglu A.R., Billor Z. (2007) Low-sulfidation type Au–Ag mineralization at Bergama, Izmir, Turkey. *Ore Geol. Rev.* **32**, 81-124.

Zamanian H., Rahmani Sh., Zareisahameih R. (2019) Fluid inclusion and stable isotope study of the Lubin-Zardeh epithermal Cu-Au deposit in Zanjan Province, NW Iran: Implications for ore genesis. *Ore Geol. Rev.* **112**, 103014.

Zhai W., Suna X., Yi J., Zhang X., Mo R., Zhou F., Wei H., Zeng Q. (2014) Geology, geochemistry, and genesis of orogenic gold–antimony mineralization in the Himalayan Orogen, South Tibet, China. *Ore Geol. Rev.* **58**, 68-90.

Zhang X., Nesbitt B.E., Muehlenbachs K. (1989) Gold mineralization in the Okanagan Valley, southern British Columbia: fluid inclusion and stable isotope studies. *Econ. Geol.* **84**, 410-424.

Zhang X., Spry P.C. (1994) Petrological, mineralogical, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Gies gold-silver telluride deposit, Judith Mountains, Montana. *Econ. Geol.* **89**, 602-627.

Zhang X., Nesbitt B.E., Muehlenbachs K. (1989) Gold mineralization in the Okanagan Valley, southern British Columbia: fluid inclusion and stable isotope studies. *Econ. Geol.* **84**, 410-424.

Zheng Ch., Zhang Zh., Wu Ch., Yao J. (2017) Genesis of the Ciemas gold deposit and relationship with epithermal deposits in West Java, Indonesia: Constraints from fluid inclusions and stable isotopes. *Acta Geol. Sinica (English edition)*. **91**(3), 1025-1040.

Zhou F., Sun X.M., Zhai W., Liang Y.H., Wei H.X., Mo R.W., Zhang X.G., Yi J.Z. (2011) Geochemistry of ore-forming fluid and metallogenic mechanism for Zhemulang gold deposit in southern Tibet, China. *Acta Petrol. Sinica*. **27**, 2775-2785.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО КАК ФОРМИРУЮЩИЙ И ТРАНСПОРТИРУЮЩИЙ АГЕНТ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ЭПГ И ЗОЛОТА

© 2022 г. И. В. Кубракова^{а,} *, С. Н. Набиуллина^а, Д. В. Пряжников^а, М. С. Киселева^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: kubrakova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г. После доработки 23.11.2021 г. Принята к публикации 23.11.2021 г.

С целью экспериментального исследования переноса и накопления элементов платиновой группы (ЭПГ) золота и моделирования их геохимического поведения в природных органических (углеводородных) средах синтезированы наноразмерные частицы (НЧ) благородных металлов (БМНЧ). По данным методов спектрофотометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света, размер полученных AuHЧ составляет 30–50 нм, PdHЧ – 5–7 нм (ПЭМ). На примере золота экспериментально подтверждено образование БМНЧ в результате перераспределения хлоридных форм между солевыми водными растворами и несмешивающейся с ними органической фазой и последующего восстановления металлов при температуре ≥160°С. Показана возможность раздельного определения комплексных и наноразмерных форм в органических системах путем их хроматографического разделения и спектрометрического детектирования. Полученные результаты позволяют рассматривать комплексные соединения БМ с органическими лигандами и наноразмерные БМ в качестве форм переноса БМ в составе углеродсодержащих флюидов, а углеводование – в качестве возможного транспортирующего агента.

Ключевые слова: благородные металлы, комплексные и наноразмерные формы, распределение между водной и органической фазами, перенос углеводородными средами

DOI: 10.31857/S0016752522080039

Перенос рудного вещества от его источника до зоны рудоотложения может быть осуществлен с участием различных миграционных форм элементов и флюидов различного состава. В качестве основного механизма чаще всего рассматривается гидротермальный перенос растворенных (молекулярных или ионных) форм водными флюидами. В случае ЭПГ и золота это хлоридные и сульфидные формы, транспортируемые слабокислыми солевыми флюидами на основе хлорида натрия (Tagirov et al., 2013, 2019а, 2019b). Такая модель, однако, исчерпывающе описывает процессы переноса и накопления рудообразующих элементов не во всех случаях. В частности, наблюдаемую ассоциацию восстановленных форм ЭПГ и золота с тонкодисперсным углеродом или графитом объясняют формированием элементоорганических соединений (Слободской, 1981; Буслаева, Новгородова, 1989), сохраняющих устойчивость в условиях высокотемпературных гидротермальных флюидов, или образованием комплексных форм ЭПГ с гуминовым веществом (Варшал и др., 1988), которые могут существовать в водных растворах до 200°С в широком диапазоне рН. Комплексообразующие свойства растворенных гуминовых веществ (фульвокислот) по отношению к ЭПГ и золоту, устойчивость, миграционная способность координационных соединений БМ, их поведение при контакте с природными сорбционными фазами описаны, в частности, в работе (Кубракова и др., 2017). Показано, что ЭПГ и золото образуют прочные соединения (К_{уст} 10⁶-10⁸) с N-, O-, S-содержащими группами природных органических лигандов и могут рассматриваться в качестве миграционной формы БМ в водных средах.

В качестве альтернативных жидких сред, которые могут обеспечить транспорт и последующее концентрирование металлов, рассматривают "сухие" флюиды на основе CO₂ (Симакин и др., 2019; Simakin et al., 2021), а также флюиды, содержащие различные количества углеводородов (УВ) (Бескровный, 1967; Зубков, Развозжаева, 2012). В реальных геологических условиях УВ продуцируются как мантийными, так и коровыми источниками и вовлекаются в магматическую и гидротермальную деятельность на разных уровнях глубинности. Индикаторами наличия УВ во флюидах и водно-соле-

вых растворах, помимо их собственных фаз (которые, за исключением метана, определяют во включениях чрезвычайно редко (Прокофьев и др., 2020)), является твердый углерод, присутствующий в различных минеральных формах, и битумоиды различных типов; в составе газовой фазы расплавных включений обнаружены и полициклические ароматические углеводороды. Данные об устойчивости таких высокомолекулярных соединений в условиях высоких давлений и температур приведены, например, в работах (Каминский и др., 1985; Буслаева, Новгородова, 1989; Зубков, 2003).

Глубинные углеродсодержащие флюидные потоки часто обогащены примесями рудогенных элементов, привносимых в УВ фазу путем растворения. Этот процесс экспериментально исследован (на примере золота) в работе (Williams-Jones et al., 2009). Позднее (Migdisov et al., 2017) приведены первые результаты экспериментального определения объемной растворимости золота и других металлов в нефтях при температурах 300°С и данные стендовых экспериментов, имитирующих опосредованное углеводородами повторное осаждение цинка при температуре 25-200°С. Показано, что концентрации металлов, полученные в экспериментах по растворимости, находятся в диапазоне концентраций, которые обычно считаются достаточными для образования рудных тел с участием водных флюидов.

Вывод о способности природных нефтей мобилизовывать металлы, присутствующие в ассоциированных с УВ вмещающих породах, и транспортировать их в концентрациях, достаточных для участия в рудообразующих процессах, подтвержден также недавними экспериментами (Crede et al., 2019а). В них получены прямые доказательства преимущественного перераспределения растворенных хлоридных форм золота из водных модельных кислых растворов в органическую фазу и возможность транспорта этих форм углеводородами. В химии БМ переход комплексных ионов этих элементов в органическую фазу хорошо известен. Этот процесс широко используется в химии и технологии для селективного экстракционного извлечения БМ органическими соединениями с электронодонорными группами из кислых водных сред, в том числе высокосолевых; распространенным экстрагентом для извлечения золота и некоторых ЭПГ являются т.н. нефтяные сульфиды (Ванифатова и др., 1980; Торгов и др., 2009).

Достаточно предсказуемо, что при наличии у органического соединения комплексообразующих и восстановительных свойств под воздействием кинетических факторов (увеличения времени и/или повышения температуры) в жидкой среде или на границе раздела фаз будет происходить восстановление БМ, в первую очередь золота, с образованием Me⁰, кластеров и наноразмерных частиц. Их размерность, форма и устойчивость определяются свойствами и концентрацией восстанавливающего и стабилизирующего агентов, в качестве которых могут выступать, например, органическое вещество или неорганические сульфиды (Mikhlin et al., 2009). Возможность образования высокодисперсных ЭПГ и золота, стабилизированных природным органическим веществом, в водных системах показана в работах (Bratskaya et al., 2009; Авраменко др., 2012; Kubrakova et al., 2016; Кубракова и др., 2017).

Образование наноразмерных частиц характерно для природных геологических систем и играет важную роль в рассеянии и концентрации БМ (Моисеенко, 2007; Середин, 2007; Немеров и др., 2009; Васильева и др., 2018). В частности, концепция о роли коллоидного золота в формировании гидротермальных месторождений, предложенная достаточно давно, в последнее время получила "второе дыхание" благодаря новым аналитическим технологиям, лабораторным экспериментам, новым находкам и открытию новых эпитермальных месторождений (Saunders et al., 2017; Liu et al., 2019; Прокофьев и др., 2019; Crede, 2019а).

Сказанное выше позволяет рассматривать органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент, играющий важную роль в переносе БМ в геологических условиях. Данные, полученные для упрощенных модельных систем на примере золота, свидетельствуют, что УВ и другие органические соединения различной структуры и состава, присутствующие в природных флюидах, способствуют переносу галоидных форм БМ из водной фазы в органическую, сосуществующую во флюиде с водной фазой, образуют прочные мобильные комплексные соединения с повышенной растворимостью, участвуют в формировании и стабилизации наноразмерных частиц ЭПГ, служат миграционной средой. В связи с недостатком данных о подобных системах представляется важным продолжить эти исследования и подробнее рассмотреть условия образования и существования и других БМНЧ, изучить их физико-химические свойства и особенности переноса в органическую (УВ)) фазу. Несмотря на ряд приближений, такое моделирование позволяет на качественном уровне прогнозировать характер транспорта и накопления БМ.

Способы получения некоторых модельных наноразмерных веществ и примеры их использования в геохимических исследованиях рассмотрены нами ранее (Kubrakova, Kiseleva, 2016; Кубракова и др., 2017). В этих работах для изучения роли различных форм БМ в процессах переноса металлов в водной среде были получены и исследованы высокодисперсные формы золота, палладия и платины, стабилизированные природными органическими веществами; в частности, впервые были синтезированы НЧ платины и палладия, стабилизированные фульвокислотами (ФК). В сорбционных экспериментах изучено поведение БМНЧ при их контакте с оксигидроксидами железа и гумусовыми веществами — основными компонентами геохимических барьеров. Установлено, в частности, что наноразмерные золото и палладий, стабилизированные ФК, более сорбционноактивны по сравнению с растворенными (ионными) формами этих металлов.

Несмотря на то, что по синтезу НЧ, в первую очередь золотых, опубликовано большое число работ, лишь немногие из них, как следует из обзоров (Saldan et al., 2015; Дыкман, Хлебцов, 2019), посвящены получению этих НЧ в органических, особенно неполярных, средах. В геохимических работах в качестве моделей использованы в основном АиНЧ, сформированные с использованием низкомолекулярных органических соединений — цитрат-иона (Liu et al., 2019) и додекантиола (Crede et al., 2018b). Нашей задачей было получение частиц золота и палладия, стабильных в органических (полностью неводных) средах, путем модифицирования НЧ высокомолекулярными соединениями (асфальтенами), характерными для природных условий. В работе синтезированы и охарактеризованы БМНЧ, сформированные в присутствии природных асфальтенов в УВ среде, изучена их температурная и временная устойчивость, исследовано распределение хлоридных форм БМ между водной и органической фазами и предложен способ хроматографического разделения комплексных и наноразмерных форм с целью геохимического моделирования процессов переноса и накопления ЭПГ и золота.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения БМНЧ в УВ средах использовали видоизмененный вариант двухфазного синтеза, кратко описанного в работах (Brust et al., 1994; Jiang et al., 2007). Способ заключается в переводе хлоридных форм БМ из водного раствора в органическую фазу с использованием соединения-переносчика и последующем получении наноразмерных частиц металлов восстановлением в присутствии стабилизирующих агентов. В качестве переносчика золота и палладия в толуол использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, СТАВ) (Merck, Германия); поверхность НЧ, образующихся в органической фазе, модифицировали ЦТАБ (Kubrakova et al., 2020), который затем замещали природными асфальтенами, выделенными из нефти по стандартным методикам.

Основные условия синтеза были отработаны на примере AuHЧ, легко идентифицируемых по спектрам плазмонного резонанса в видимой области. На первом этапе хлоридные формы золота

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

переводили в толуол в виде комплексного (координационного) соединения с ЦТАБ. Затем восстановлением этих форм тетрагидроборатом натрия в растворе NaOH получали AuHЧ в диапазоне концентраций 0.4—4 мМ. Синтез PdHЧ проводили аналогичным путем из комплексного хлорида палладия. В качестве первичного модифицирующего агента использовали ЦТАБ в смеси толуола и дихлорметана (1 : 1). В обоих случаях ЦТАБ впоследствии замещали асфальтенами, используя их раствор в толуоле.

Асфальтены способны формировать прочные ковалентные связи и организованные структуры на поверхности НЧ и являются эффективным стабилизатором БМНЧ, поскольку состоят из полициклических структур с большим количеством периферийных О-, N-, S-содержащих групп. Использованные в работе образцы асфальтенов выделены по стандартной методике ASTM D 6560 (IP 143) из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и охарактеризованы валовым содержанием макрокомпонентов (S, N, O, H, C), ванадия и никеля, а также структурными параметрами молекул асфальтенов и их наноагрегатов (рентгеноструктурные, ЯМР-исследования, ИК-спектроскопия) (Панюкова и др., 2021).

При изучении перераспределения комплексных форм золота между солевыми водными растворами и несмешивающимися с ними органическими жидкостями использовали солянокислые водные растворы хлорида золота в отсутствии и в присутствии хлорида натрия, которые приводили в контакт с октанолом в статических условиях при комнатной температуре. Водные растворы содержали от 0 до 10% NaCl в 0.1H–1H HCl и золото с концентрацией 6–20 нг/мл; соотношение водной и органической фаз 5 : 1. После разделения фаз проводили определение золота в органической фазе.

Возможность восстановления соединений БМ с органическими лигандами (сопровождающегося образованием НЧ) в органических средах изучали на примере превращений золота в растворах после экстракции хлоридных форм этого металла октанолом. Эксперименты проводили при нагревании реакционной смеси в закрытых сосудах в течение 20-60 мин в диапазоне температур 20-170°С, для чего использовали лабораторную микроволновую систему Discover SP-D (CEM Corp., США) (2.45 ГГц, 300 Вт), предназначенную для контролируемого нагрева образцов с возможностью программирования и контроля текущих параметров: температуры и скорости её подъёма, давления, времени и мощности. Система оснащена температурным ИК-датчиком для работы при атмосферном и повышенном давлении. Спектры поглощения НЧ регистрировали спектрофотометрически (UV1800, Shimadzu, Япония).



Рис. 1. Изображение (TEM) и спектры поглощения молекулярных (1) и стабилизированных асфальтенами наноразмерных (2) форм золота.

Размер частиц определяли методами ПЭМ, ТЕМ (JEM-100CX, Jeol, Япония) и динамического рассеяния света (ДРС, DLS) (АРН-2, Россия).

Для нормально-фазного разделения молекулярных и наноразмерных форм БМ (на примере золота) использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ, HPLC) со спектрофотометрическим детектированием (LC-20 Prominence, Shimadzu Corp., Япония). Колонки Zorbax CN, зерно сорбента 5 мкм, геометрические размеры колонки 50 × 4.6 мм. Подвижная фаза – гексан : ацетон; градиент от 0 до 70% ацетона за 25 мин. Детектирование спектрофотометрическое ($\lambda = 530$ нм для AuHЧ и 320 нм для AuCl₄), скорость потока 0.5 мл/мин, колонка не

термостатировалась. Содержания металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС, ЕТААS) (Solaar MQZ, Thermo Elemental, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и характеризация БМНЧ. Путем варырования условий синтеза (выбора концентраций и соотношений реагентов, восстановителя, модифицирующего агента) установлено, что AuHЧ образуются в широком диапазоне концентраций ЦТАБ (0.77–2.8 мг/мл); максимальный выход достигается при концентрации ЦТАБ 1.4 мг/мл. AuHЧ, стабилизированные природными асфальтенами, получали путем замещения ими цетилтриметиламмония в оболочке НЧ. Полученный золь золота устойчив в смеси толуола и дихлорметана (1 : 1) в течение 7–14 дней. Размер НЧ соответствует длине волны поглощения 528.5 нм и составляет 35–50 нм (рис. 1). Таким образом, одним из путей формирования частиц может быть переведение ионов металла из хлоридного водного раствора в органическую среду с последующим восстановлением комплексных форм и образованием НЧ, стабилизированных природными органическими веществами. Такой механизм (при участии подходящих веществ-восстановителей) вполне вероятен и для природных условий.

Выявленные закономерности получения АuHЧ использованы для синтеза частиц палладия (PdHЧ), что является более трудной задачей. Проблема заключается как в сложности формирования HЧ, так и в трудности их идентификации из-за совпадения оптических характеристик исходных комплексных соединений палладия (222– 234 нм), PdHЧ (230 нм) и природных органических веществ (190–280 нм) в УФ-области (рис. 2). Конечный интенсивно окрашенный (по отношению к исходным компонентам) коллоидный раствор содержал 18 мкг/мл (0.17 мМ) палладия.

Методом ПЭМ установлено, что РdHЧ представляют собой одиночные НЧ, имеющие размер от 5–7 нм (рис. 2). Устойчивость частиц в системе оценивали по изменению во времени оптической плотности взвеси. Установлено, что РdHЧ в органической среде устойчивы не менее трех недель. Интересно, что различие в размерах золота и ЭПГ экспериментально установлено и для реальных условий, например, для черносланцевых пород Сухого Лога (Васильева, 2018).

Сопоставление свойств НЧ, стабилизированных низко- и высокомолекулярными модельными и природными лигандами, показало (метод спектрофотометрии), что наиболее устойчивые частицы образуются в присутствии т.н. "геополи-



Рис. 2. Изображение (ПЭМ) и спектры поглощения молекулярных (1) и стабилизированных асфальтенами наноразмерных (2) форм палладия. Вставка – спектр асфальтенов.

меров" — асфальтенов, концентрирующих ЭПГ и золото в природных условиях. Это обусловлено полидентатным связыванием асфальтенов поверхностью НЧ, и совпадает с данными, полученными ранее для водных сред. Так, в работе (Кубракова и др., 2017) было установлено, что коллоидная устойчивость AuHЧ, полученных в присутствии водорастворимого высокомолекулярного полифункционального лиганда (фульвокислот), выше по сравнению с частицами, модифицированными низкомолекулярным цитрат-ионом.

Исследование температурной устойчивости НЧ, полученных в присутствии природных асфальтенов, по изменению оптической плотности коллоидных систем позволило установить, что они стабильны до температур по крайней мере 200°С.

Таким образом, полученные наноразмерные формы БМ (палладия и золота) обладают достаточной временной и температурной устойчивостью, что позволяет предполагать существование этих форм в природных условиях. С другой стороны, это обеспечивает возможность их использования в качестве модельных фаз при экспериментальном моделировании переноса БМ УВ жидкостями, входящими в состав мантийных флюидов.

Характер распределения хлоридных форм БМ между водной и органической фазами. Как отмечено выше, гидротермальный перенос хлоридных форм ЭПГ и золота кислыми солевыми флюидами на основе хлорида натрия наиболее часто рассматривается в качестве основного механизма транспорта растворенных форм этих элементов. Если в системе присутствуют органические вещества (фазы), комплексные хлориды БМ могут взаимодействовать с ними, образуя формы, растворимые в органических средах. Такие превращения особенно характерны для перехода хлоридных форм в неполярные среды в присутствии низкомолекулярных веществ (кетонов, аминов, органических сульфидов). Мы проверили эту возможность на примере взаимодействия октанола — растворителя с длинной УВ цепочкой, использованного в качестве упрощенной модели природной УВ среды, — с водными растворами, содержащими хлоридные формы золота.

При исследовании перераспределения комплексных форм золота между солевыми растворами и несмешивающимися с ними органическими жидкостями методом ЭТААС зафиксирован переход значительных количеств (не менее половины) золота из водной фазы в органическую независимо от присутствия NaCl в исходном растворе. Сигнал атомного поглощения золота после его перехода в октанол-1 приведен на рис. 3. Сопоставление этих данных с результатами, полученными в работах (Crede et al., 2018; Crede et al., 2019b), указывает на то, что переход БМ в УВ среду и последующий их транспорт наиболее вероятен в присутствии соединений, содержащих N-, О-, S-группы и взаимодействующих с неорганическими комплексами металлов путем внедрения во внутреннюю координационную сферу. В природных условиях такими соединениями являются в первую очередь полифункциональные "геополимеры" - асфальтены, а также мономерные N-, О-, или S-содержащие соединения.

Влияние температурных условий на состояние БМ в органических растворах. Образование частиц. В благоприятных физико-химических условиях, например, при повышении температуры,



Рис. 3. Сигнал атомного поглощения золота ($\lambda = 242.8$ нм) в октаноле.



Рис. 4. Спектр поглощения AuHЧ, полученных после экстракции хлоридных форм золота октанолом-1 и выдерживания при температуре 160°С.

органические соединения, включая указанные выше, могут обладать и восстановительными свойствами. Следствием образования восстановленных форм металлов является их агрегация, формирование и стабилизация НЧ (по аналогии с процессами, описанными в предыдущем разделе) и возможность существования НЧ в УВ среде.

При исследовании возможности восстановления соединений БМ с органическими лигандами (сопровождающегося образованием НЧ) в органических средах обнаружено, что в условиях эксперимента (160°С, 20 мин) появляется характерное розовое окрашивание органической фазы,



Рис. 5. Изменение времени появления абсорбционных сигналов в зависимости от формы нахождения золота в растворе: растворенные (С Au³⁺ = 2.0 нг/мл) и наноразмерные (С_{НЧ} = 2.4 нг/мл) формы.

что, в соответствии со спектрами плазмонного резонанса (рис. 4), указывает на появление НЧ. Аналогичный спектр AuHЧ, полученных в других условиях, приведен на рис. 1. Эти эксперименты качественно подтверждают важный вывод об образовании в органических средах БМНЧ и возможности переноса углеводородами как растворенных форм металлов (их комплексных или металлорганических соединений), так и наноразмерных форм. В природных условиях кинетика процесса и соотношение форм будут определяться температурой, а также реакционной способностью органических соединений природного флюида и возможностью стабилизации ими наночастиц.

Раздельное определение растворенных и наноразмерных форм в растворах. Для моделирования геохимического поведения молекулярных и наноразмерных форм БМ полезна оценка изменения вклада индивидуальных форм в зависимости от состава среды и условий переноса металлов. В то же время методы инструментального определения элементов в растворах чаще всего используются для определения общего содержания элементов. При определении форм элементов (speciation) используют два подхода. Первый основан на зависимости характеристик аналитического сигнала элемента от формы его нахождения в растворе, второй – на предварительном разделении сосуществующих форм и независимом определении содержания каждой из них.

Возможности первого подхода хорошо иллюстрирует метод ЭТААС, основанный на регистрации изменения сигнала поглощения атомного пара при испарении аналита с поверхности графита при нагревании в инертной атмосфере. В этом случае происходит смещение времени появления сигнала с увеличением размера частиц. Сигналы, полученные нами для растворенных и наноразмерных форм, показаны на рис. 5.



Рис. 6. Хроматограммы НЧ золота (1) и AuCl₄ (2), полученные на нормально-фазовой ВЭЖХ-колонке (с цианофазой) в градиентном режиме.

Несмотря на то, что этому направлению посвящен целый ряд работ, в которых демонстрируется возможность различить в водных растворах растворенные формы и частицы разных размеров (Panyabut et al., 2018; Brandt et al., 2020; Feichtmeier, Leopold, 2014), нужно признать, что в случае смеси форм идентифицировать их по времени появления сигнала и тем более определить количественно достаточно сложно.

Второй подход предусматривает предварительное разделение форм и их последующее количественное определение. Для разделения наноразмерных и молекулярных форм металлов (равно как и для фракционирования полидисперсных образцов НЧ на более узкие фракции) могут быть задействованы многочисленные варианты разделения частиц в потоке: сюда можно отнести хроматографические и электрофоретические методики, а также методы проточного фракционирования, рассмотренные, в частности, в работе (Пряжников, Кубракова, 2021). Возможность хроматографического разделения НЧ (в том числе и БМНЧ) основана главным образом на эксклюзионном эффекте – различии скоростей диффузии объектов различной величины (простых молекул, надмолекулярных образований, НЧ) внутрь пор стационарной фазы, имеющих строго определенные размеры.

Хроматографические системы, основанные на эксклюзионном механизме выделения НЧ, описаны в ряде обобщающих публикаций, например, (Malejko et al., 2018). Рассмотрены преимущественно водные системы; хроматографическое поведение НЧ в органических средах исследовано в единичных работах (Jimenez et al., 2003). В связи с этим на примере AuHЧ нами изучены системы, перспективные для разделения НЧ в органических средах.

С целью выбора состава подвижной фазы получены спектры (400–700 нм) для AuHU в толуоле

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

(спектры аналогичны приведенным на рис. 1) в смеси с другими органическими растворителями. Измерения спектров проводили в динамике (в течение 30 мин каждые 5 мин). Из сопоставления интенсивности сигналов сделан вывод о наибольшей устойчивости AuHЧ в гексане и ацетоне; в этих растворителях не отмечено увеличения значения λ_{max} , что говорит об отсутствии агрегации НЧ в ходе эксперимента. Дальнейшие ВЭЖХ-опыты проводили в градиентном режиме с варьированием состава элюента от 60–100% гексана до 0–40% гексана за 10–30 мин (рис. 6).

Наличие золота во фракциях, соответствующим хроматографическим пикам, приписывае-

мым AuCl₄ и AuHЧ, подтверждено методом ЭТААС. Несмотря на полностью достигнутое ВЭЖХ-разделение молекулярных и наноразмерных форм золота, данные метода ЭТААС носят качественный характер. Это может быть обусловлено сорбцией части золота на внутренних коммуникациях хроматографической системы и требует доработки условий эксперимента.

выводы

1. На примере золота и палладия подтверждена возможность образования наноразмерных БМ в УВ средах и разработан способ синтеза БМНЧ. Показано, что наиболее устойчивые частицы образуются в присутствии "геополимеров" (асфальтенов), концентрирующих ЭПГ и золото в природных условиях. Полученные НЧ стабильны до температуры по крайней мере 200°С.

2. На основании исследования характера распределения хлоридных форм золота между солевыми водными растворами и несмешивающейся с ними органической фазой установлена возможность перехода этих форм в слабополярную среду, что подтверждает высокую вероятность последующего транспорта растворенных форм БМ углеводородами.

3. Установлено, что в определенных физикохимических условиях (температура >150°С, присутствие веществ-восстановителей) происходит восстановление молекулярных форм БМ в УВсреде с образованием НЧ, которые могут служить формой переноса этих элементов природными углеродсодержащими флюидами. При этом очевидно, что массоперенос БМ в виде НЧ более эффективен, чем перенос молекулярных форм, ограничиваемый их низкой растворимостью.

4. Показана принципиальная возможность хроматографического разделения (в нормально-фазовом режиме) комплексных и наноразмерных форм БМ в органической среде, что позволяет (в сочетании со спектрометрическими методами детектирования) оценить вклад индивидуальных форм БМ в характер распределения этих металлов между водной и УВ фазами и выявить изменения этого вклада в зависимости от среды и условий переноса.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности образования наноразмерных форм ЭПГ и золота в природных условиях и обеспечивают проведение экспериментального моделирования переноса этих элементов УВ жидкостями, входящими в состав мантийных флюидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авраменко В.А., Братская С.Ю., Якушевич А.С., Войт А.В., Иванов В.В., Иванников С.И. (2012) Гуминовые кислоты бурых углей юга дальнего востока России: общая характеристика и особенности взаимодействия с благородными металлами. *Геохимия*. (5), 483-493. Avramenko V.A., Bratskaya S.Y., Yakushevich A.S., Voit A.V., Ivanov V.V., Ivannikov S.I. (2012) Humic acids in brown coals from the southern Russian far east: general characteristics and interactions with precious metals. *Geochem. Int.* **50**(5), 437-446.

Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. (1989) Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 152 с.

Бескровный Н.С. (1967) *Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности.* Л.: Недра, 209 с.

Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. (1980) Экстракция металлов нейтральными серосодержащими соединениями. М.: Наука, 104 с.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Кубракова И.В., Баранова Н.Н. (1988) Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов. Аналитическая химия редких элементов (Отв. ред. Ермаков А.Н.). М.: Наука, 112-145.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018) Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Геология и геофизика. 59(8), 1238-1253.

Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. (2019) Методы химического синтеза коллоидного золота. *Успехи химии*. **88**(3), 229-247.

Зубков В.С., Развозжаева Э.А. (2012) Рудная минерализация в нафтидах и проблемы ее генезиса. *Геохимия*. (4), 339–349.

Zubkov V.S., Razvozzhaeva E.A. (2012) Ore mineralization in naphtides and problems of its genesis. *Geochem. Int.* **50**(4), 309-318.

Зубков В.С. (2003) Тяжелые углеводороды в мантийном флюиде Земли. Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 414 с.

Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И. (1985) О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе. *ДАН СССР.* **283**(4), 985-988.

Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. (1998) Римейк термодинамической модели системы С-Н Э.Б. Чекалюка. *ДАН*. **358**(2), 222-225.

Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия*. (1), 68-85.

Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Y., Nabiullina S.N., Sadagov A.Y. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogeneous systems. *Geochem. Int.* **55**(1), 108-124.

Моисеенко В.Г. (2007) От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла. Благовещенск: Ин-т геологии и природопользования РАН, 187 с.

Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. (2009) Нанодисперсное состояние металлов и их миграция в углеродистых природных средах. *ДАН*. **425**(2), 233-236.

Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. (2021) Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов. *Нефтехимия.* **61**(3), 1-9.

Прокофьев В.Ю., Banks D.A., Лобанов К.В., Селектор С.Л., Миличко В.А., Luders V., Акинфиев Н.Н., Боровиков А.А., Чичеров М.В. (2019) Богатые золотом среднекоровые флюиды с наночастицами золота из золотоносного интервала Кольской сверхглубокой скважины. Материалы Всероссийской конференции "Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: Новые рубежи (ИГЕМ РАН, Москва, 7–9 октября 2019 г.)", посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского. М.: ИГЕМ РАН, С. 163.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2020) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений. *Геохимия*. **65**(2), 123-144.

Prokofiev V.Y., Naumov V.B., Mironova O.F. (2020) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Mesozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **58**(2), 128-150.

Пряжников Д.В., Кубракова И.В. (2021) Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение и исследование структуры, состава и свойств. *Журнал аналитической химии*. **76**(6), 496-521.

Середин В.В. (2007) Распределение и условия формирования благороднометального оруденения в угленосных впадинах. *Геология рудных месторождений*. **49**(1), 36.

Симакин А.Г., Салова Т.П., Габитов Р.И., Когарко Л.Н., Тютюнник О.А. (2019) Растворимость золота в восстановленном углеродсодержащем флюиде. *Геохимия*. **64**(4), 387-394.

Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Kogarko L.N., Tyutyunnik O.A. (2019) Gold solubility in reduced carbonbearing fluid. *Geochem. Int.* **57**(4), 400-406.

Слободской Р.М. (1981) Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 134 с.

Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Бухбиндер Г.Л. (2009) Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе *n*-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Журнал аналитической химии*. **64**(9), 901-909.

Brandt A., Kees K., Leopold K. (2020) Characterization of various metal nanoparticles by graphite furnace atomic absorption spectrometry: possibilities and limitations with regard to size and shape. *J. Anal. At. Spectrom.* **35**(11), 2536-2544.

Bratskaya S.Yu., Solk V.A., Ivanov V.V., Ustinov A.Yu., Barinov N.N., Avramenko V.A. (2009) A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal—humic interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 3301-3310.

Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J. and Whyman R. (1994) Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801.

Crede L.-S., Rempel K.U., Hu S.-Y., Evans K.A. (2018) An experimental method for gold partitioning between two immiscible fluids: Brine and n-dodecane. *Chemical Geology*. **501**, 35-50.

Crede L.-S., Liu W., Evans K.A., Rempel K.U., Testemale D., Brugger J. (2019a) Crude oils as ore fluids: An experimental in-situ XAS study of gold partitioning between brine and organic fluid from 25 to 250 C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **244**, 352-365.

Crede L.-S., Evans K.A., Rempel K.U., Grice K., Sugiyama I. (2019b) Gold partitioning between 1-dodecanethiol and brine at elevated temperatures: Implications of Au transport in hydrocarbons for oil-brine ore systems. *Chemical Geology.* **504**, 28-37.

Feichtmeier N.S., Leopold K. (2014) Detection of silver nanoparticles in parsley by solid sampling high-resolution—continuum source atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 3887-3894.

Jiang G., Wang L. and Chen W. (2007) Studies on the preparation and characterization of gold nanoparticles protected by dendrons. *Mater. Lett.* **61**, 278.

Jimenez V.L., Leopold M.C., Mazzitelli C., Jorgenson J.W., and Murray R.W. (2003) HPLC of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters. *Anal. Chem.* **75**, 199-206.

Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. (2016) Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Ap-

plication to geochemical research. *Geochem. Int.* 54(13), 1261-1269.

Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Noble metal nanoparticles functionalized by natural asphaltenes as model phases for geochemical research. *Mendeleev Commun.* **30**, 815-816.

Liu W., Chen M., Yang Yi., Mei Yu., Etschmann B., Brugger J., Johannessen B. (2019) Colloidal gold in sulphur and citrate-bearing hydrothermal fluids: An experimental study. *Ore Geology Reviews.* **114**, 103142.

Malejko J., Świerżewska N., Bajguz A., Godlewska-Żyłkiewicz B. (2018) Method development for speciation analysis of nanoparticle and ionic forms of gold in biological samples by high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B.* **142**, 1-7.

Migdisov A.A., Guo X., Xu H., Williams-Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R. (2017) Hydrocarbons as ore fluids. *Geochem. Persp. Let.* **5**, 47-52.

Mikhlin Yu., Likhatski M., Karacharov A., Zaikovski V., Krylov A. (2009) Formation of gold and gold sulfide nanoparticles and mesoscale intermediate structures in the reactions of aqueous HAuCl₄ with sulfide and citrate ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(26), 5445-5454.

Panyabut T., Sirirat N., Siripinyanond A. (2018) Use of electrothermal atomic absorption spectrometry for size profiling of gold and silver nanoparticles. *Anal. Chim. Acta* 1000, 75-84.

Saldan I., Semenyuk Y., Marchuk I., Reshetnyak O. (2015) Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles. J. Mater. Sci. **50**(36), 2337-2354.

Saunders J.A., Burke M. (2017) Formation and Aggregation of Gold (Electrum) Nanoparticles in Epithermal Ores (Review). *Minerals* **7**(163), 11.

Simakin A., Salova T., Borisova A.Y., Pokrovski G.S., Shaposhnikova O., Tyutyunnik O., Bondarenko G., Nekrasov A., Isaenko S.I. (2021) Experimental study of Pt solubility in the CO-CO₂ fluid at low f_{O2} and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions. *Minerals.* **11**(2), 225.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **117**, 348-373.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., Chareev D.A. (2019a) Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in-situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics. *ACS Earth and Space Chemistry*. **3**(2), 240-261.

Tagirov B.R., Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V. (2019b) Platinum transport in hydrothermal chloride-bearing fluids and melts: insights from in-situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **254**, 86-101.

Williams-Jones A.E., Bowell R.J., Migdisov A.A. (2009) Gold in solution. *Elements*. **5**(5), 28-287.

КЕРОГЕН ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЕНИСЕЙ-ХАТАНГСКОГО РЕГИОНАЛЬНОГО ПРОГИБА

© 2022 г. А. П. Родченко*

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, пр-т ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: rodchenkoap@ipgg.sbras.ru Поступила в редакцию 11.08.2021 г. После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Керогены гольчихинской, яновстанской, сиговской и точинской свит позднеюрского возраста северо-востока Западной Сибири изучены современными аналитическими методами. Определены количественные характеристики проб (зольность, влажность), элементный состав (содержания углерода, водорода, серы, азота, кислорода), соотношение стабильных изотопов углерода и пиролитические параметры керогенов. Дана оценка типа и катагенеза органического вещества (OB), генерационного потенциала нефтепроизводящих пород. Установлено, что на состав керогенов северовостока Западной Сибири существенное влияние оказали окислительные условия накопления OB. Выявлены закономерности изменения состава керогенов, связанные с типом и катагенезом OB. Обсуждается соотношение биохимических компонентов (липидов, белков и углеводов) исходного OB пород и их влияние на состав керогенов.

Ключевые слова: кероген, органическое вещество, верхняя юра, Енисей-Хатангский региональный прогиб, Арктика, элементный состав, изотопный состав углерода, Rock-Eval пиролиз **DOI:** 10.31857/S0016752522080076

введение

Многочисленные геохимические исследования ОВ мезозойских отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба (ЕХРП) (Сороков, 1971; Конторович и др., 1971, 1974; Войцеховская, 1974; Данюшевская и др., 1973; Соболева, 1981; Афанасенков, 1987; Нефтегазоносные бассейны..., 1991; Ларичев и др., 2003; Филипцов и др., 2006; Гончаров и др., 2011; Ким, Родченко, 2013; Афанасенков и др., 2015; Родченко, 2016) показали, что его вещественный состав имеет смешанную природу, в котором соотношение террагенной и аквагенной составляющих существенно варьирует. Значительное влияние на состав исходного ОВ, его количество и преобразование в диагенезе (сохранность) сыграло палеогеографическое положение изучаемой территории. В позднеюрский период Енисей-Хатангский бассейн представлял собой мелководно-морской бассейн с юга и севера ограниченный сушами Сибирской платформы и Таймыра соответственно. На западе – соединялся с Запално-Сибирским бассейном, на востоке – с Якутской акваторией. Глубина бассейна на большей части территории в различные временные интервалы составляла 25-200 м, за исключением периодов максимальной трансгрессии (волжское время), когда в наиболее погруженных частях максимальная глубина достигала 200—400 м (Девятов и др., 2011; Конторович и др., 2013). Поступление с возвышающихся суш континента вместе с терригенными осадками ОВ высшей наземной растительности привело к его перемешиванию с аквагенным ОВ, образовывавшимся непосредственно в бассейне, а условия, соответствующие неритовым обстановкам, способствовали окислительным преобразованиям захоронявшегося ОВ. Такие условия в конечном счете существенно сказались на нефтегазоматеринском потенциале верхнеюрских отложений ЕХРП.

Объектом изучения в настоящей работе является **кероген** — основная составляющая рассеянного OB (POB) материнских пород, нерастворимая в органических растворителях, которая представляет значительный интерес как источник жидких и газообразных углеводородов (УВ) в геосфере. Кероген, являясь непосредственным продуктом преобразования живого вещества, несет в себе информацию о биотических сообществах, ставших источником OB, условиях его накопления в осадках, изменчивости обстановок осадконакопления, эволюции преобразования отложений, а также нефтепроизводящих свойствах исследуемой толщи. Опубликованных работ по изучению химического и микроскопического состава нерастворимого ОВ (НОВ) ЕХРП немного и выполнены они главным образом в 70–80-е гг. ХХ столетия для пород нижней и средней юры Л.И. Богородской, А.Г. Войцеховской, А.И. Данюшевской, Е.И. Соболевой (Войцеховская, 1974, 1977; Данюшевская, 1975; Соболева, 1981; Богородская, Соболев, 1983, Богородская и др., 2005). Немногочисленность исследований непосредственно керогенов в настоящее время связана со сложностями технологического процесса и трудоемкостью выделения НОВ из пород.

В настоящей работе проведено обобщение и интерпретация результатов исследования ОВ позднеюрских отложений западной части ЕХРП. В работе показан уникальный материал изучения керогена, собранный за последнее десятилетие в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геохимические исследования проводились в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН. В работе была проанализирована коллекция из 33 керогенов верхней юры, которая включает 17 проб гольчихинской свиты, по 2 пробы сиговской и точинской свит и 12 проб яновстанской свиты. Скважины, из которых были отобраны образцы пород, показаны на рис. 1. Относительное положение изученных проб в разрезе верхнеюрских отложений этих скважин отражено на рис. 2. Отбор образцов керна, из которых выделялись керогены, в разные годы (1997–2014 гг.) выполнялся сотрудниками лаборатории – В.И. Москвиным, А.Н. Фоминым, Н.С. Ким и автором.

Выделение керогена осуществлялось из предварительно дебитуминизированного хлороформом порошка породы путем разрушения и удаления породообразующих минералов (метод обогащения) смесью плавиковой и соляной кислот в платиновых чашечках при нагревании. От остаточного растворимого ОВ и серы образец освобождался с помощью повторной экстракции горячим хлороформом. После этого кероген с оставшимися минеральными компонентами высушивался до постоянного веса. Методика, которую используют для выделения керогенов в ИНГГ СО РАН, подробно описана в (Богородская, 1986; Богородская и др., 2005). В выделенных керогенах определялись влажность, зольность и пиритная форма серы.

Анализ элементного состава выполнен на приборе EA1110 CHSN компании "CE Instruments Ltd" в ИНГГ СО РАН. Концентрации углерода, водорода, серы и азота пересчитывались в процентах на ОВ с учетом зольности, влажности и содержания пиритной серы в керогене. Концентрации кислорода рассчитывались по разности. Контроль выполненных анализов для единичных проб осуществлялся в Федеральном исследовательском центре угля и углехимии СО РАН на элементном анализаторе "Flash EA 2000" компании "Thermo Fisher Scientific", который предназначен для одновременного определения содержания органического углерода, водорода, азота, серы и кислорода в отдельном реакторе, а также в аналитическом центре LECO European application and technology center (г. Берлин, Германия) на элементном анализаторе "LECO CHN628" для определения углерода, водорода и азота с дополнительным модулем "6280" для определения кислорода компании "LECO Corporation".

Методом пиролиза в варианте "Rock-Eval" коллекция керогенов исследована на приборе SourceRockAnalyzer (SR Analyzer-POPI, Humble Instruments) в ИНГГ СО РАН.

Измерение стабильных изотопов углерода ($\partial^{13}C$) НОВ (30 проб) выполнялось в ИГМ СО РАН с использованием масс-спектрометрического комплекса, состоящего из масс-спектрометра Finnigan MAT 253 и линии пробоподготовки – Gas Bench II (Thermo Fisher Scientific) и в Томском филиале ФГУП "СНИИГГиМС" в лаборатории изотопных методов на масс-спектрометре DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific).

Определение содержания органического углерода C_{opr} (в % на породу) выполнялось на экспрессанализаторе АН-7529.

Замеры отражательной способности витринита R_{vt}° сделаны А.Н. Фоминым на микроскопеспектрофотометре МСФП-2 при длине волны 546 нм в иммерсионной среде. Для анализа использовались полированные пришлифовки образцов керна.

Генетические типы OB. На сегодняшний день в России и за рубежом существует несколько вариантов классификации типов OB, основанные на различных принципах построения. В самом общем виде OB по фациально-генетическому принципу делится на два основных типа – OB, образованное за счет органической массы фито-, зообентоса и фито-, зоопланктона в морских, реже озерных обстановках (сапропелевое, аквагенное, алиновое, I и II типы) и OB, генетически связанное с высшей наземной растительностью и образованное в континентальных обстановках (гумусовое, террагенное, арконовое, III тип).

Первая классификации РОВ была перенята с классификации Г. Потонье (1912 г.) для каустобиолитов, т.е. концентрированных форм ОВ континентального происхождения. ОВ, образованное из остатков низших растений (сапропелей), было предложено называть сапропелевым, а высших растений, в составе которых преобладают гумусовые компоненты, — гумусовым; выделяемые



Рис. 1. Схема отбора образцов кернового материала. Условные обозначения: *1* – скважины, в которых отобран керновый материал (площадь и номер скважины); *2* – административные границы; *3* – граница распространения мезозойских отложений; *4* – граница фациальных районов; *5* – линия профиля на рис. 2.

промежуточные типы представляют собой смешанные формы с преобладанием того или иного материала. В настоящее время эту классификацию в основном используют ученые геохимики европейской части России, понимая под сапропелевым РОВ продукты распада органической массы фито- и зообентоса и планктона морских и пресноводных водоемов. В 1958 г. В.А. Успенский с соавторами, исходя из положения об отсутствии принципиального различия между рассеянной и концентрированной формами OB, предложили детальную генетическую классификацию, в осно-





ву которой положены фациальные типы ископаемых углей и степень "метаморфизма" (катагенеза). В дальнейшем Г.М. Парпаровой и Н.Г. Неручевым была разработана вещественно-петрографическая классификация РОВ на основе исследования микрокомпонентного и химического состава керогенов (Парпарова, Неручев, 1977). Еще одна классификация РОВ в осадочных породах (по Н.Б. Вассоевичу – седикахитов), которая должна была устранить путаницу в терминологии, была разработана Н.Б. Вассоевичем (1973-1974 гг.) и базировалась на молекулярном составе ОВ: кероген с преобладающими алифатическими и ациклическими структурами, которыми богат сапропель, было предложено называть алиновым (подтипы алфиновое и алциновое); кероген, содержащей значительное количество конденсированных ароматических структур, т.е. гумусового типа – арконовым. Кроме того, выделялось амикагиновое ОВ с высоким содержанием азота и гидроароматических структур. Однако эти термины не получили широкого распространения. В сибирской научной школе органической геохимии принято пользоваться терминами – аквагенное и террагенное, предложенными А.Э. Конторовичем (1976 г.), которые также отражают генетический тип исходного органического материала для ОВ и согласуются с терминами marine и terrestrial, используемыми в иностранной литературе.

И.В. Гончаровым в монографии (1987) впервые была высказана мысль, что ОВ не следует делить на гумусовое и сапропелевое или морское и неморское, т.к. качество керогена, т.е. его способность генерировать определенное количество нефти или газа, а также их состав, определяются не столько природой биопродуцентов, сколько условиями, в которых происходит их фоссилизация. При этом исключительную роль автор отводит процессам аэробного окисления за счет растворенного в воде кислорода и в меньшей степени анаэробной деградации за счет серы сульфатиона, которые могут приводить к существенным потерям и преобразованию исходной биомассы.

В настоящее время как за рубежном, так и в России, широко применяется классификация керогенов на три основных типа (I, II и III) по данным элементного состава. Кероген I типа характеризуется высоким содержанием водорода (H/C > 1.5) и низким содержанием кислорода (O/C < 0.1) и формируется из смеси липидного материала водорослей и микроорганизмов. Условия для его образования чаше реализуются в бескислородных озерных обстановках. Для керогена II типа средние значения атомных отношений Н/С равны 1.2-1.3 и О/С меньше 0.1. По источнику и условиям образования соответствует аквагенному или сапропелевому типу ОВ, состоящему из остатков различных фито- и зооорганизмов, микроорганизмов, а также незначительного количества принесенного в морской бассейн материала высших растений. Кероген III типа характеризуется низкими значениями атомного отношения H/C (<0.9) и повышенными величинами O/C более 0.2. Образуется преимущественно из остатков высшей наземной растительности (Тиссо, Вельте, 1981).

Разделение фоссилизированного ОВ на группы, дополняющее представления о химико-вещественном составе ОВ, было предложено В.А. Успенским (Успенский и др., 1977). На биохимической основе ОВ дифференцировано на три группы, различные по происхождению, составу, свойствам и поведению в течение катагенеза: пролукты преобразования лигниноцеллюлозного материала - собственно гумусовые элементы; продукты вторичного (типа меланоидинового) синтеза на основе остатков углеводного (в том числе хитинового) и белкового происхождения - гумоидные элементы; липидные элементы (липоидиновые по Н.Б. Вассоевичу), присутствующие преимущественно в полимерлипидной форме в фоссилизированном ОВ. Типично аквагенное (сапропелевое) ОВ состоит из липидной и углеводно-белковой (гумоидной) частей, а в типично террагенных (гумусовых) разностях ОВ преобладают собственно гумусовые элементы. Наиболее характерным параметром липидной части является содержание водорода, а углеводно-белковой части – азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав керогенов

В табл. 1 приведены геохимические параметры – результаты определения аналитических характеристик, элементного состава, пиролиза и изотопного состава углерода типовых керогенов, а также дополнительная информация для пород соответствующих керогенов по содержанию С_{орг} и катагенезу OB.

Содержание органического углерода в породах позднеюрского возраста, из которых были выделены керогены, распределяется неравномерно и колеблется в широких пределах. Для гольчихинской свиты диапазон концентраций Сорг варьирует от 0.7 до 9.9% на породу, при этом аномально высокие концентрации (4.1, 7.9 и 9.9%) отмечаются в образцах из скв. Пайяхская-1, содержащих углефицированные остатки детрита. Без учета этих проб среднее содержание органического углерода в породах гольчихинской свиты изученной коллекции составляет 1.6% на (разброс от 0.7 до 4.1% на породу). В образцах точинской свиты концентрации Соог составляют 0.9 и 2.5%, в образцах сиговской свиты – 1.7 и 2.3% на породу. Для яновстанской свиты среднее содержание Сорг равно 1.9% и изменяется в интервале 1.3-4.3% на породу.

Таблица 1. Геохимические характеристики керогенов верхнеюрских пород ЕХРП

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8

2022

КЕРОГЕН ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ

755

Примечание. Порядковые номера проб соответствуют номерам керогенов на рис. 2.

Используя результаты содержания органического углерода в породе и углерода в элементном составе керогена, были рассчитаны массы ОВ в породе. Доля ОВ в изученных аргиллитах и алевроаргиллитах изменяется от 0.9 до 13.0% на породу.

В составе изученных керогенов аналитическая влажность (W_{ан}) составляет от 1.0 до 5.9% на "влажное" НОВ. Зольность (А) исследуемых образцов не превышает значения 12.4% и в среднем составляет 4.0% на кероген. Содержание пиритной серы в керогенах варьирует от 0.09 до 0.95% и только в одной пробе гольчихинской свиты (скв. Хабейская-2) достигает 3.5%. Общая доля минеральной массы (включая пирит) невелика и варьирует от 3.8 до 14.3%. Так как наличие в больших количествах минералов, трудно разлагаемых или неподдающихся действию кислот, в пробах снижает правильность результатов анализов, то представленные аналитические характеристики керогенов указывают на высокое качество выделенных концентратов РОВ.

Анализ результатов элементного состава керогенов верхнеюрских пород западной части ЕХРП показал, что в его структуре в отличии от керогенов баженовского горизонта центральной части Западной Сибири (Конторович и др., 2019) отмечаются пониженные концентрации углерода и водорода, в больших концентрациях присутствует кислород.

Содержание углерода в керогенах изменяется от 67.0 до 83.8% в пересчете на ОВ. Наименьшие концентрации С в элементном составе (67.0– 71.2%) установлены в образцах с наименее преоб-

разованным OB (катагенез по данным R_{vt}° соот-

ветствует градации МК1 по шкале (Конторович, 1976)) из скважин Медвежья-316, Хабейская-2 и Дерябинская-9, расположенных на периферии ЕХРП (см. табл. 1). Эти пробы также содержат наибольшие концентрации кислорода – 20.0-24.6%. В целом изученная коллекция керогенов характеризуется значительной вариацией содержания кислорода от 6.2 до 24.6%. Концентрации водорода в НОВ незначительны и изменяются от 3.0 до 6.2% на ОВ. Повышение содержания водорода до 6.2% на ОВ отмечается в некоторых керогенах верхеволжской-нижнеберриасской части разрезов гольчихинской (скв. Пеляткинская-15 и Ушаковская-1) и яновстанской (скв. Озерная-10) свит (рис. 2). Тогда как остальные керогены характеризуются низким содержанием водорода - меньше 5.0% на ОВ. Доля азота в исследованной коллекции керогенов составляет от 2.5 до 4.7%. В самых низких концентрациях в керогенах содержится сера от 0.01 до 2.6% на ОВ.

Распределение элементного состава керогенов наглядно продемонстрировано на тригонограмме (рис. 3), широко используемой для диагностики

типа и степени преобразованности ОВ, с координатами С, Н, и суммы концентраций N, S и O и на диаграмме Ван Кревелена соотношения атомных отношений водорода к углероду (Н/Сат) и кислорода к углероду (О/Сат) (рис. 4). На тригонограмме часть проб керогенов ЕХРП по распределению химических элементов не соответствует традиционным областям основных генетических типов. построенным на коллекциях Кузнецкого и Канско-Ачинского бассейнов (угли и РОВ C₁-P₁₋₂-J₂ возраста), Западной Сибири (баженовская свита и ее аналоги. тогурская свита) и Восточной Сибири (куонамская свита и ее аналоги) (Богородская и др., 2005). На лиаграмме Ван Кревелена также отмечается, что некоторые образцы по значениям Н/Сат не попадают в основное поле керогена или близки к его нижней границе.

Основываясь на диаграмме Ван Кревелена керогены принято разделять на I, II и III типы (Тиссо, Вельте, 1981; Лопатин, Емец, 1987; Peters et al., 2005). На диаграмме проанализированные пробы по своему элементному составу ближе к области распространения керогена III типа, для которого характерны значения Н/Сат меньше 1.0 и О/Сат до 0.3. Для верхнеюрских керогенов ЕХРП отношение атомарных водорода и углерода варьирует значительно в интервале 0.46-0.94. Отношение O/C_{at} изменяется от 0.06 до 0.27. В интервал значений O/C_{at} от 0.10 до 0.20 попадает большая часть проб изученной коллекции, большими величинами ($O/C_{at} > 0.20$) характеризуются описанные ранее керогены из скважин Медвежья-316, Дерябинская-9 и Хабейская-2. Один образец (скв. Озерная-10, гл. 3109.5 м) со значениями H/C_{at} и O/C_{at} 0.90 и 0.06, соответственно, тяготеет к керогену II типа.

Невысокие концентрации водорода в НОВ верхнеюрских отложений ЕХРП, вероятнее всего, объясняются совокупностью факторов – составом исходного органического материала и его аккумуляцией в окислительной обстановке. Пониженные концентрации водорода в изученной коллекции керогенов свидетельствуют о низком содержании в его структуре полимерлипидной составляющей, наследуемой главным образом от архей, бактерий и простейших эукариотов, т.е. аквагенного ОВ, и большей доле гумусово-гумоидного материала (Успенский, Радченко, 1973; Богородская и др., 2005). Вероятнее всего, окислительные условия среды в осадках в диагенезе и на ранних стадиях катагенеза предопределили гумоидный (псевдогумусовый) облик изученных керогенов, который они приобрели за счет выгорания липидной части и потери водорода при анаэробном окислении ОВ. Этот процесс был назван А.Э. Конторовичем псевдофюзенизациией (Успенский, Радченко, 1973; Конторович, 1970, 1976). Кроме того, аномально низкие значения



Рис. 3. Тригонограмма элементного состава верхнеюрских керогенов ЕХРП. Условные обозначения: поля эволюции элементного состава в катагенезе: *1* – керогена террагенного типа, *2* – керогена аквагенного типа; *3* – границы зон катагенеза; скважины: *4* – Дерябинская-9, *5* – Пайяхская-1, *6* – Паютская-1, *7* – Пеляткинская-15, *8* – Среднеяровская-3, *9* – Ушаковская-1, *10* – Хабейская-2, *11* – Южно-Носковская-318; точинская свита: *12* – Медвежья-316; сиговская свита: *13* – Медвежья-316, *14* – Туколандо-Вадинская-320; яновстанская свита: *15* – Горчинская-1, *16* – Медвежья-316, *17* – Озерная-10, *18* – Сузунская-4, *19* – Туколандо-Вадинская-320.

отношения H/C_{ar} могут свидетельствовать о том, что часть террагенного OB претерпела сильное изменение еще на суше, что подтверждается наличием среди террагенного материала фюзинизированных (окисленных) остатков лигнина и целлюлозных тканей растений (Ронкина и др., 1971; Войцеховская, 1974; Богородская, Соболева, 1983). Выявленный элементный состав керогенов в скважинах, расположенных на периферии ЕХРП (Дерябинская-9, Медвежья-316, Хабейская-2), следует связывать не только с низкой преобразованностью OB, соответствующей гра-

дациям катагенеза MK¹, а также с вкладом такого окисленного террагенного OB и сильного аэробного окисления, приведшего к внедрению кисло-

рода в структуру протокерогена. В керогенах верхневолжской-нижнеберриасской части изученных разрезов отмечается увеличение концентраций водорода (4.9–6.2%), свидетельствующее об обогащении ОВ этого уровня липидными компонентами, за счет увеличения доли в составе ОВ морского фитопланктона, что может быть связано с увеличением биопродуктивности в бассейне осадконакопления в это время и менее окислительными условиями преобразования исходного материала.

Содержание водорода в структуре проанализированных керогенов коррелирует с данными изотопного состава углерода и нефтегазогенерационным потенциалом (HI), определенным методом пиролиза (рис. 5, 6). Так как липиды обога-



Рис. 4. Распределение характеристик элементного состава верхнеюрских керогенов ЕХРП на диаграмме Ван Кревелена (по Тиссо, Вельте, 1981). Условные обозначения: *1* – эволюционные кривые основных типов керогенов, *2* – границы поля, отвечающего керогену; *3* – изолинии приблизительных значений отражательной способности витринита; условные обозначения свит см. рис. 3.

щены легким изотопом ¹²С (в морском планктоне величина δ^{13} С составляет –28...–24‰) относительно белков и углеводов морского планктона (δ^{13} С изменяются от –21 до –16‰) и растений в целом (Конторович и др., 1986), то пробы, в составе которых увеличивается доля полимерлипидных компонентов, т.е. содержание водорода, имеют более легкий изотопный состав углерода (рис. 5). Как известно, водородный индекс НІ фактически характеризует содержание водорода в керогене и находится в прямой зависимости от атомного отношения H/C_{ar} , поэтому наличие прямой зависимости подтверждает корректность определения концентраций водорода в керогенах независимым методом (рис. 6).

Кислород в структуре изученных керогенов имеет разную природу. Его источником могут

быть лигнин и целлюлоза растительных клеток, растворенный кислород в водной толще, а также углеводные компоненты исходного живого вещества. Кроме того, за счет потери углерода, водорода и серы при аэробном и анаэробном окислении на этапах седиментогенеза и раннего диагенеза происходит относительное увеличение доли кислорода в керогене. Для определения источника кислорода в структуре керогенов необходимо провести дополнительные исследования, которые позволят определить классы органических соединений, содержащих кислород.

Низкие концентрации серы в керогенах западной части ЕХРП также свидетельствуют об отсутствии в осадочном бассейне восстановительных условий при накоплении ОВ и сероводородного заражения в наддонных водах, диагностируемых



Рис. 5. Зависимости изотопного состава углерода керогенов от содержания водорода (а), величины атомного отношения H/C (б) керогенов.



Рис. 6. Зависимости значений HI керогенов от содержания в них водорода (а) и атомного отношения H/C (б).

в баженовском море в центральной части Западно-Сибирского осадочного бассейна (Конторович, 1967; Брадучан и др., 1986). Сера, образующаяся на стадии захоронения исходного ОВ в результате микробиологического восстановления сульфатов (сульфатредукция), связывалась с ионами железа в практически нерастворимые сульфиды железа, что также привело к уменьшению количества серосодержащих соединений в протокерогене. Содержание пирита в изученных образцах пород составляет 0.6–3.6%.

Изменение относительных концентраций углерода в верхнеюрских керогенах обусловлено, прежде всего, изменением степени преобразованности ОВ и отражает его эволюцию в катагенезе. В процессе катагенеза кероген утрачивает углерод и водород в виде углеводородов, приближаясь по составу к графиту. Увеличение концентраций углерода в верхнеюрских керогенах ЕХРП не сопровождается изменением содержания водорода. Отсутствие значимой зависимости между содержанием водорода в составе керогена и данными отражательной способности витринита, а также пиролитической температуры T_{max} еще раз подтверждает, что основными причинами, влияющими на концентрацию водорода в изученных керогенах, является состав исходной биомассы и степень его окисленности в седиментогенезе и раннем диагенезе. С ростом зрелости керогена и увеличением концентраций углерода в элементном составе отмечается закономерная потеря кислорода (рис. 7).

Диаграмма Ван Кревелена также отражает трансформацию состава керогенов при возрастании катагенеза. В области низкого катагенеза ($R_{vt}^{\circ} < 0.6\%$) находятся пробы из скважин Медвежья-316 и Хабейская-2 со слабо преобразованным OB, подтвержденным реальными замерами отражательной способности витринита в пробах пород ($R_{vt}^{\circ} = 0.50-0.56\%$), а также образец из скв. Дерябинская-9, для которого значение R_{vt}° равно 0.67%. Большая часть изученных керогенов со значениями отражательной способности витринита от 0.62 до 0.83%, а также керогены из сква-



Рис. 7. Зависимость содержания кислорода от концентраций углерода в составе керогенов.

жин Пайяхская-1 (\mathbf{R}_{vt}° =1.14%) и Туколандо-Вадинская-320 (\mathbf{R}_{vt}° = 1.12–1.32%) находятся в этой области 0.6% < \mathbf{R}_{vt}° < 1.0%. Пробы гольчихинской свиты из скв. Южно-Носковская-318 (\mathbf{R}_{vt}° = 1.12) расположены в области со значениями \mathbf{R}_{vt}° выше 1.0%. Определение катагенеза ОВ только с помощью этой модели для керогенов ЕХРП некорректно, хотя в некоторой степени отношение O/C_{ат} отражает общую тенденцию преобразования состава керогенов. Это связано с вариабельностью концентраций кислорода в элементном составе НОВ, обусловленное происхождением исходного ОВ и условиями преобразования, несмотря на постепенный рост относительного содержания углерода в керогенах.

Концентрации азота в составе керогенов зависят главным образом от генетического типа ОВ и в процессе катагенеза меняются мало. Азот входит преимущественно в состав аминокислотных составляющих керогена, а его источником служат продукты взаимодействия белковых и углеводных компонентов исходного материала ОВ, а также хитин, входящий в состав экзоскелета (кутикулы) беспозвоночных и клеточной стенки грибов и бактерий (Успенский, Радченко, 1973; Успенский и др., 1977). Основная часть углеводно-белкового материала ОВ претерпевает интенсивный распад в раннем диагенезе, однако часть продуктов его деструкции может сохраняться в керогенах в виде нерастворимых гетероциклических конденсированных структур - гумоидных веществ (гумусоподобных веществ, называемых также сапропелевыми кислотами, меланоидинами и др.). Сохранение гумоидных компонентов в

керогенах происходит благодаря наличию минерального скелета у планктонных организмов, формирующих основную массу ОВ, который может предотвратить разрушение белково-углеводных компонентов в процессе микробиального преобразования на стадии седиментации и раннего диагенеза. Повышенные содержания азота (2.5-4.7% на ОВ), а следовательно, наличие гумоидных компонентов в керогенах верхнеюрских пород северо-востока Западной Сибири, указывает на вклад в состав исходной биомассы ОВ зоопланктонного материала. Для сравнения концентрации азота в керогенах терригенных верхнеюрских (волжский и берриасский ярусы) пород центральной части Западной Сибири составляют 2.1-2.2% на OB (Богородская и др., 2005). Петрографическими исследованиями установлено, что аквагенное ОВ ЕХРП обогащено различными зоогенными формами (Данюшевская, 1975), в том числе представляет собой продукты распада радиолярий и фораминифер (Ронкина и др., 1971; Данюшевская, 1975; Столбова, Исаева, 2014).

Аналогично эволюционной характеристике элементного состава керогенов нижне- и среднеюрских терригенных пород ЕХРП, ранее опубликованной Л.И. Богородской с соавторами (Богородская и др., 2005), в настоящей работе для керогенов позднеюрского возраста были посчитаны средние значения элементного состава керогенов для каждой градации катагенеза (табл. 2 и 3).

Изотопный состав углерода керогенов

Определение типа ОВ изученных проб основывалось на значениях изотопного состава углерода. Соотношение стабильных изотопов углеро-

Kataranaa	Глубины,	Элементный состав НОВ, %				Атомные отношения			
Kalaiches	М	С	Н	Ν	S	0	H/C	O/C	N/C
MK_1^1	1000-2400	77.0	4.8	2.0	0.8	15.4	0.75	0.15	0.022
MK_1^2	2400-3600	80.0	4.7	2.0	0.7	12.6	0.71	0.12	0.021
MK ₂	>3600	85.0	4.6	1.9	0.6	7.9	0.65	0.07	0.019

Таблица 2. Эволюционная характеристика элементного состава керогена нижне- и среднеюрских терригенных пород ЕХРП (средние значения на начало градаций катагенеза) (Богородская и др., 2005)

Таблица 3. Эволюционная характеристика элементного состава керогена верхнеюрских терригенных пород ЕХРП

Kororauaa	Глубины, м	Элементный состав НОВ, % на ОВ				Атомные отношения			
Kalarenes		С	Н	Ν	S	0	H/C _{at}	O/C _{at}	N/C _{at}
MK ¹	1900-2100	67.0-75.8	3.2-5.7	3.0-4.2	0.4-2.6	12.6-24.6	0.55-0.90	0.13-0.27	0.035-0.054
WIK ₁	1900 2100	70.8	4.1	3.6	1.0	20.6	0.69	0.22	0.044
MK_1^2	2800-3300	72.0-83.7	1.9-6.2	1.0-4.7	0.3–3.4	6.2–20.0	0.27-0.94	0.06-0.21	0.011-0.049
		76.8	4.1	3.3	1.2	14.6	0.64	0.14	0.037
MK ₂	>4000	75.9-81.9	3.3-4.3	3.0-3.8	0.0–1.2	12.4-17.0	0.51-0.64	0.12-0.17	0.033-0.043
		78.5	3.7	3.3	0.4	14.9	0.56	0.14	0.036
MK ₃ ¹	>4000	77.8-83.8	3.0-4.6	2.5-3.6	0.0-1.1	9.5–19.2	0.46-0.69	0.09-0.14	0.026-0.040
		80.3	3.6	2.9	0.6	16.6	0.53	0.12	0.031

Примечание. В числителе приведены минимальное и максимальное значение параметра, в знаменателе – среднее арифметическое значение.

да (δ^{13} С) для керогенов верхнеюрских пород ЕХРП изменяется от –29.0 до –22.7‰. Ранее на значительной выборке для баженовской и тюменской свит определено, что значения δ^{13} С составляют в аквагенном OB –34...–28‰, в террагенном OB –26...–24‰ и интервалу –28...–26‰ соответствует OB смешанного типа (Голышев и др., 1979; Конторович и др., 1985а, 1985б, 1986). Это указывает на то, что породы верхнеюрских отложений ЕХРП содержат OB разных генетических типов. Как было показано ранее для изученной выборки керогенов значения изотопного состава углерода зависит от содержания водорода в составе керогенов (рис. 5), т.е. соотношения липидного и гумусово-гумоидного материалов.

На рис. 2 и 8 видно, что пробы верхних частей гольчихинской свиты (Пеляткинская и Ушаковская площади) и яновстанской свиты (скв. Озерная-10, гл. 3109.5 м) обогащены изотопом углерода 12 С (δ^{13} С = -29.0% $_{o}$). Это указывает на сохранность в их протокерогене большей части липидной фракции с легким изотопным составом углерода и преимущественно аквагенный состав ОВ. По сравнению с типично аквагенным ОВ баженовской свиты (δ^{13} С -35...-29% $_{o}$ (Конторович и др., 2019)) значения δ^{13} С керогенов верхнеюрских отложений северо-востока Западной Сибири пре-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

имущественно морского генезиса являются повышенными (рис. 8). Вероятно, утяжеление изотопного состава углерода (обогащение изотопом ¹³C) изученных керогенов связано с частичным окислением липидной фракции и незначительным привносом в состав исходного автохтонного аквагенного OB изотопно тяжелых компонентов террагенного OB – лигнина и целлюлозы (Конторович и др., 1986) с окружающей суши вместе с терригенными осадками.

Большая часть образцов гольчихинской и яновстанской свит, точинской свиты и одной пробы сиговской свиты обогащены изотопом ¹³С и характеризуются значениями δ¹³С больше −25.0‰. В керогенах этих проб, липидная фракция подвергнута сильному химическому разрушению в окислительной обстановке, а изотопный состав углерода наследуется от основных компонентов высшей наземной растительности (лигнина и целлюлозы), участвовавшего в формировании ОВ. Известно, что повышение значений δ¹³С также является следствием вовлечения в состав керогена более изотопно тяжелых гуминовых соединений, образовавшихся в результате взаимодействия углеводных и белковых компонентов исходной биомассы планктона в условиях морской среды по механизму реакции меланоидинообразования (Кодина, Галимов, 1984; Конторович и др., 1985а;



Рис. 8. Изотопный состав углерода керогенов (условные обозначения свит см. рис. 3).

Галимов, 1986). Вероятно, наличие организмов с минеральным скелетом и фоссилизация белковоуглеводного комплекса, незначительно повлияли на изменение изотопного состава углерода керогенов.

Для остальных проб, со значениями δ^{13} С, варьирующими в интервале от -27.7 до -25.4%, можно предполагать OB смешанного типа, в котором доля липидного (аквагенного) материала увеличивается в сторону облегчения изотопного состава углерода.

Пиролиз керогенов

Пиролиз керогенов верхнеюрских толщ показал, что пробы гольчихинской свиты в скважинах Пеляткинская-15 и Ушаковская-1 и яновстанской свиты в скважине Озерная-10 (инт. 3100–3130 м) имеют относительно высокий остаточный генерационный потенциал (HI = 178–294 мг УВ/г С_{ан}) и смешанный – II/III тип ОВ (рис. 9).

Остальные керогены изученной коллекции находятся в области III типа со значениями водородного индекса меньше 150 мг УВ/г С_{ан}, что свидетельствует об их низком нефтегазогенерационном потенциале. Преобразованные керогены гольчихинской свиты скважин Южно-Носковская-318 и Пайяхская-1 ($T_{max} > 440^{\circ}$ С) также характеризуются низкими значениями водородного индекса 11–25 мг УВ/г С_{ан}. Эти значения показывают, что генерационный потенциал ОВ нижней части гольчихинской свиты в наиболее глубоко погруженных тектонических структурах ЕХРП почти полностью исчерпан. Значения HI,

равные 29—82 мг УВ/г С_{ан}, подтверждают низкий исходный нефтегазогенерационный потенциал слабопреобразованных верхнеюрских отложений в периферийной части исследуемого бассейна в скважинах Медвежьей и Хабейской площадей.

В результате корреляции пиролитических параметров для пород и керогенов было определено, что температуры максимального выхода УВ, определяемые при пиролизе керогенов, заметно ниже, чем при пиролизе образцов соответствующих пород. На исследованной коллекции керогенов вариации различий температур $T_{\rm max}$ для керогенов и пород составляют 5-21°С. Выявленную закономерность, вероятно, следует объяснять "эффектом удерживания" (Espitalie, Joubert, 1987; Лопатин, Емец, 1987), когда при крекинге пород происходит частичное удерживание УВ (высокомолекулярные УВ и гетероциклические компоненты) на активной поверхности глинистых минералов, и для пород наблюдается некоторое увеличение значений температуры $T_{\rm max}$ по сравнению с керогенами. По сопоставлению значений T_{max} с результатами определения отражательной способности витринита при углепетрографическом анализе пород были определены граничные значения $T_{\rm max}$ для начала главной зоны нефтеобразования и глубинной зоны газообразования. Значения T_{\max} для керогенов из скважин Медвежья-316 и Хабейская-2, зрелость которых соответствует началу мезокатагенеза и только вступает в главную зону нефтеобразования, меньше 430°С. Катагенез керогенов гольчихинской свиты из скважин Южно-Носковская-318 и Пайяхская-1 по значениям параметра T_{max} больше 450°С отвечает концу глав-



Рис. 9. Диаграмма зависимости водородного индекса (HI) от температуры максимального выхода углеводородов при разрушении керогена (T_{max}) в процессе пиролиза. Условные обозначения: 1 -эволюционные кривые основных типов керогенов; 2 -изолинии приблизительных значений отражательной способности витринита; 3 - направленность изменения величин HI и T_{max} в катагенезе; условные обозначения свит см. рис. 3.

ной зоны нефтеобразования — началу глубинной зоны газообразования. Для остальных изученных керогенов значения температуры $T_{\rm max}$ при пиролизе керогенов от 430 до 438°C соответствуют главной зоне нефтеобразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проанализированные керогены верхнеюрских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба различных генетических типов и на разных стадиях катагенетического преобразования характеризуются пониженными содержаниями водорода и атомного

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

отношения H/C_{ar} , которые отражают низкое содержание полимерлипидной составляющей керогенов, наследуемой от бактерий и планктона автохтонного аквагенного OB. Основными факторами, повлиявшими на потерю не перешедшего в нерастворимую форму липидного материала в докатагенный этап, являются низкий коэффициент фоссилизации и высокий темп разложения исходного материала OB в условиях окислительной обстановки, по сравнению с его биологической продукцией, а также биогенное разрушение (анаэробное окисление) в осадке. Для проб, находящихся на этапе главной зоны нефтеобразования, уменьшение концентраций водорода также связано с процессами нефте- и газообразования. Невысокие содержания сероорганических соединений в структуре керогенов подтверждают отсутствие в осадочном бассейне восстановительных условий при накоплении OB и низкую интенсивности сульфатредукции.

Большая доля в составе керогенов принадлежит гумусо-гумоидному материалу. Значительное влияние на состав керогенов оказало привнесенное в бассейн с окружающей суши фюзинизированное (окисленное) ОВ высшей наземной растительности и продукты поликонденсации белковых и углеводных компонентов по механизму меланоидинообразования исходного морского живого вещества, из-за которых ОВ верхнеюрских отложений западной части ЕХРП приобрело псевдогумусовый состав. Увеличение содержания азота указывает на вклад в состав исходной биомассы ОВ зоопланктонных организмов с минеральным скелетом.

Было показано, что изотопный состав углерода OB зависит от изотопного состава углерода фоссилизируемых биохимических компонентов. Керогены, содержащие большее количество конденсированных липидных компонентов (скважины Озерная-10, Пеляткинская-15 и Ушаковская-1), обогащены легким изотопом ¹²С относительно остальных проб коллекции изученного интервала.

Результаты пиролиза керогенов подтверждают высокий нефтегазогенерационный потенциал ОВ верхней части гольчихинской и яновстанской свит и почти полностью исчерпавшийся потенциал ОВ нижней части гольчихинской свиты. Низкий исходный генерационный потенциал в результате аэробного окисления имеет ОВ верхнеюрских пород в краевых частях (скв. Медвежья-316, Хабейская-2 и Дерябинская-9) ЕХРП.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной темы № FWZZ-2022-0011 Государственной программы ФНИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасенков А.П., 1987 Историко-генетические предпосылки нефтегазоносности юрских отложений Енисей-Хатангской нефтегазоносной области. Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 395 с.

Афанасенков А.П., Пороскун В.И., Царев В.В., Евстратова И.А., Луговая О.В., Петров А.Л. (2015) О возможно пропущенных нефтяных оторочках в Гыдано-Хатангской нефтегазоперспективной зоне на примере Дерябинского месторождения. *Геология нефти и газа*. (2), 34-44.

Брадучан Ю.В., Гурари Ф.Г., Захаров В.А., Гольберт А.В., Гурари Ф.Г., Захаров В.А., Климова И.Г., Козлова Г.Э., Лебедев А.И., Месежников М.С., Нальняева Т.И., Турбина А.С. (1986) Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). Новосибирск: Наука, 217 с. Богородская Л.И. (1986) Методические рекомендации по рациональному комплексу химических методов исследования нерастворимого органического вещества (Под ред. Конторович А.Э.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 74 с.

Богородская Л.И., Соболева Е.И. (1983) Катагенез органического вещества осадочных пород Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геохимические и* гидрогеологические предпосылки поисков нефти и газа в Сибири. Новосибирск: СНИИГГиМС, 60-70.

Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005) Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: СО РАН, фил. "Гео", 255 с.

Войцеховская А.Г. (1974) О составе рассеянного органического вещества в юрских и меловых отложениях Енисей-Хатангского прогиба. *Енисей-Хатангская нефтегазоносная область.* Л., 67-70.

Галимов Э.М. (1986) Формирование изотопного состава исходного органического вещества морских фаций и диагностика нефтематеринских пород. Современные геохимические методы диагностики нефтематеринских отложений. М.: Наука, 19-20.

Голышев И.С., Конторович А.Э., Богородская Л.И. (1979) Влияние типа органического вещества и процессов литогенеза на изотопный состав углерода керогенов. Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Седикахиты: VI Всесоюзный семинар, Москва, 29–31 мая 1979 г. М.: МГУ, 129.

Гончаров И.В. (1987) *Геохимия нефтей Западной Сибири*. М.: Недра, 181 с.

Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Кринин В.А., Ошмарин Р.А. (2011) Природа нефтей района Ванкорского месторождения. *Нефтяное хозяйство*. (3), 12-17.

Данюшевская А.И., Дроздова И.Н., Матвеева В.А., Юдовный Е.Г. (1973) Генезис и геохимические особенности рассеянного органического вещества (РОВ) мезозойских отложений Хатангской впадины. Состав и происхождение органического вещества осадочных толщ Арктики. Л.: НИИГА, 26-45.

Данюшевская А.И., 1975 Геохимия органического вещества мезозойских отложений севера Средней Сибири (теоретические закономерности и прогноз нефтегазообразования). Автореферат дис. ... док. геол.-мин. наук. Л., 57 с.

Девятов В.П., Никитенко Б.Л., Шурыгин Б.Н. (2011) Палеогеография Сибири в юрском периоде на этапах основных перестроек. *Новости палеонтологии и стратиграфии*. (16–17), 87-101.

Ким Н.С., Родченко А.П. (2013) Органическая геохимия и нефтегазогенерационный потенциал юрских и меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геология и геофизика*. **54**(8), 1236-1252.

Кодина Л.А., Галимов Э.М. (1984) Формирование изотопного состава углерода органического вещества "гумусового" и "сапропелевого" типов в морских отложениях. *Геохимия*. (11), 1742-1756.

Конторович А.Э. (1970) Теоретические основы объемно-генетического метода оценки потенциальных ресурсов нефти и газа. *Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири*. Новосибирск: СНИИГ-ГиМС, 4-51.

Конторович А.Э. (1976) Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М.: Недра, 250 с.

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Винокур Б.Г. (1967) Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л.: Недра, 224 с. (Тр. СНИИГГиМС. Сер. нефт. геол.; Вып. 50).

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н.М., Рыжкова С.В., Созинов С.А., Фомин А.Н., Лившиц В.Р. (2019) Геохимия и катагенетические превращения керогена баженовского горизонта. *Геохимия.* **64**(6), 585-593.

Kontorovich A.E., Bogorodskaya L.I., Borisova L.S., Burshtein L.M., Ismagilov Z.P., Efimova O.S., Kostyreva E.A., Lemina N.M., Ryzhkova S.V., Sozinov S.A., Fomin A.N. (2019) Geochemistry and Catagenetic Transformations of Kerogen from the Bazhenov Horizon. *Geochem.Int.* **57**(6), 621-634.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И. (1985а) Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах. *Геология и геофизика*. (9), 34-42.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И. (19856) Распределение стабильных изотопов углерода в седикахитах различной генетической природе. *Геолосия и геофизика*. (7), 3-11.

Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С. (1986) Изотопный состав углерода органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти. *Геология и геофизика*. (5), 3-13.

Конторович А.Э., Гребенюк В.В., Кузнецов Л.Л., Куликов Д.П., Хмелевский В.Б., Азарнов А.Н., Накаряков В.Д., Полякова И.Д., Сибгатуллин В.Г., Соболева Е.И., Старосельцев В.С., Степаненко Г.Ф. (1994) Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 3. Енисей-Хатангский бассейн. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, СНИИГГиМС, 71 с.

Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. (2013) Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде. *Геология и геофизика*. **54**(8), 972-1012.

Конторович А.Э., Полякова И.Д., Стасова О.Ф., Трушков П.А., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Данилова В.П., Зуева Т.В., Колганова М.М., Липницкая Л.Ф., Мельникова В.М., Фомичев А.С. (1974) Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири. М.: Недра, 189 с.

Конторович А.Э., Полякова И.Д., Трушков П.А., Фомичев А.С., Данюшевская А.И., Казаринов В.В., Парпарова Г.М., Стасова О.Ф., Рогозина Е.А., Шпильман К.А. (1971) Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск: СНИИГГиМС, 86 с. (Тр. СНИИГГиМС; Вып. 118).

Ларичев А.И., Рязанова Т.А., Меленевский В.Н., Сухоручко В.И., Чуйкова Т.Э., Видик С.В., Соловьева Н.С. (2003) Органическая геохимия среднеюрско-нижнемелового разреза восточного борта Большехетской впадины. Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. (11), 4-13.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1987) Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М.: Наука, 144 с.

Парпарова Г.М., Неручев С.Г. (1977) Основы генетической классификации рассеянного органического вещества пород. *Геология и геофизика*. (5), 45-51.

Родченко А.П. (2016) Геохимия органического вещества верхнеюрских отложений северо-востока Западной Сибири и генезис меловых нефтей региона. *Геоло-гия нефти и газа*. (6), 107-118.

Ронкина З.З., Колокольцева Е.П., Войцеховская А.Г. (1971) Вещественный состав юрских и меловых отложений. *Геология и нефтегазоносность Енисей-Хатангского прогиба* (Под ред. Н.Н. Лапиной). Л.: НИИГА, 19-39.

Соболева Е.И. (1981) Новые данные о составе органического вещества в глинистых породах Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири Вып. 288.* Новосибирск: СНИИГГиМС, 190-195.

Сороков Д.С. (1971) Органическое вещество юрскомеловых пород. Геология и нефтегазоносность Енисей-Хатангского прогиба: сб. ст. Л., 83-91.

Столбова Н.Ф., Исаева Е.Р. (2014) Литолого-геохимические особенности отложений яновстанской свиты Ванкорской площади. *Фундаментальные исследования*. (11), 826-831.

Тиссо Б., Вельте Д. (1981) Образование и распространение нефти. М.: Мир, 502 с.

Успенский В.А., Радченко О.А. (1973) Опыт оценки нефтематеринского потенциала пород. Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых. Л.: Наука, 49-52.

Успенский В.А., Радченко О.А., Буланова Н.Ф., Смирнова Н.Б. (1977) Дифференциация ископаемого органического вещества по его химико-вещественному составу и геохимическое значение этой характеристики. *Рассеянное органическое вещество горных пород и методы его изучения Тр. ИГиГ СО АН СССР; Вып. 334 (Под ред. Конторович А.Э., Успенский В.А.).* Новосибирск: Наука, 24-36.

Филипцов Ю.А., Давыдова И.В., Болдушевская Л.Н., Данилова В.П., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2006) Взаимосвязь материнских пород и нефтей в мезозойских отложениях северо-востока Западно-Сибирской плиты на основе изучения углеводородов-биомаркеров и катагенеза органического вещества. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.* (5–6), 52-57.

Espitalié J., Joubert L. (1987) Use of Tmax as maturation index in petroleum exploration. *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region* (Eds. Kumar). 67-73.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The bio-marker guide*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p.

ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ РАСТЕНИЯМИ И АКТИВНОСТЬ ПОЧВЕННЫХ ФЕРМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ РАЙОНОВ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

© 2022 г. В. В. Ермаков^{а, *}, С. Ф. Тютиков^а, А. П. Дегтярев^а, У. А. Гуляева^а, В. Н. Данилова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vad-ermak@yandex.ru Поступила в редакцию 17.02.2021 г. После доработки 23.02.2021 г. Принята к публикации 31.03.2021 г.

Биогеохимические исследования выполнены в двух металлогенических районах Северного Кавказа, включая Унальскую котловину в бассейне реки Ардон, обогащенную Zn, Pb, Cu и Cd (республика Северная Осетия—Алания), и профиль по течению р. Баксан с повышенным уровнем W и Mo (Кабардино-Балкарская республика). Изучено аккумулирование металлов как индивидуальными растениями, так и экогруппами по высотному и латеральному профилю в бассейне р. Ардон. Установлено селективное концентрирование Zn в листьях березы *Betula platyphylla* Sukacz., Cd и Zn в листьях различных видов ивы и осины. Проведена оценка связи между активностью почвенных ферментов (дегидрогеназа, инвертаза, пероксидаза, каталаза) и уровнем содержания металлов в почвах полиметаллических и W-Mo биогеохимических провинций. Установлено, что увеличение суммы содержания металлов в почвах обоих районов ингибировало активность дегидрогеназы. По степени ингибирования металлами почвенные ферменты располагаются в ряд: дегидрогеназы > инвертаза > (каталаза и пероксидаза). Изменение активности почвенных ферментов в условиях техногенного загрязнения может служить дополнительным биогеохимическим индикатором при поисковых и экологических исследованиях.

Ключевые слова: биогеохимические аномалии, металлы, мониторинг, почвы, ферменты **DOI:** 10.31857/S0016752522070020

введение

Металлогенические районы Северного Кавказа характеризуются наличием природно-техногенных геохимических аномалий с широким спектром химических элементов, которые являются результатом воздействия горнорудной промышленности на окружающие ландшафты. Часто они идентичны по составу химических элементов рудогенным (природным), поскольку их источником является один и тот же рудный материал. Комплексное изучение природно-техногенных аномалий и потенциальных биогеохимических (БГХ) провинций представляет собой сложную методическую проблему, так как с одной стороны необходимо оценить химический элементный состав пишевых цепей, а с другой – выявить специфические биологические реакции организмов, принадлежащих к разным уровням пищевой пирамиды и систематическим группам. Особый интерес представляет использование для целей комплексного биогеохимического мониторинга почвы как биокосного тела (Вернадский, 1940). В частности – оценка возможности применения для

этих целей параметров активности почвенных ферментов, таких как дегидрогеназа, каталаза, пероксидаза и инвертаза и другие (Soil microbiolоду..., 2012; Валова, 2015). В условиях металлогенических горнорудных регионов, где почвы существенно деградируют, подобные исследования приобретают исключительную актуальность (Конышева и др., 2011; Tabatabai et al., 1992; Garcia et al., 2015).

Данное сообщение посвящено комплексной БГХ оценке двух металлогенических районов Северного Кавказа.

МЕТОДИКА

Полевые работы проводились в июле 2020 г. в двух металлогенических районах, включая Унальскую котловину, обогащенную Zn, Pb, Cu и Cd в бассейне р. Ардон (Республика Северная Осетия-Алания), и профиль по течению р. Баксан с повышенным уровнем W и Mo (Кабардино-Балкарская Республика). Основное внимание было сосредоточено на БГХ дифференциации

растений и оценке новых БГХ индикаторов – активности почвенных ферментов. В первом случае источником полиметаллической аномалии являлись дефляция пульпы Мизурского ГОКа и миграция металлов с водами и селевыми потоками, контактирующими с вскрытыми точечными Pb-Zn месторождениями. А во втором случае – вскрытие W-Мо месторождений и Тырнаузский вольфрамово-молибденовый комбинат (ТБМК). Исследования проводились по отработанной БГХ методике, включающей комплексное исследование и отбор проб почв, природных вод и растений на стационарных точках (площадках). Измерение pH, Eh, минерализации, электропроводности вод и суммарной ($\beta + \gamma$) радиоактивности осуществлялось на месте отбора проб.

В бассейне р. Ардон было опробовано 11, а в бассейне р. Баксан 10 площадок. На всех отбирали верхний почвенный горизонт А (0–15 см). Основные типы почв: аллювиальные, дерново-луговые, горно-степные, дерново-карбонатные, луговочерноземные. Одновременно на экспериментальных площадках отбирали образцы листьев деревьев и укосов травянистых растений. Для исследования использовали фракцию почв ≤1 мм. При определении органического вещества пробы растирали до размера частиц ≤200 нм. В почвах оценивали активность внеклеточных почвенных ферментов, используя общепринятые методы (Хазиев, 2005) в авторской модификации. В частности, были разработаны новые способы получения реагентов (соединения титана, формазан, бензофенон). Это позволило выполнить измерение активности дегидрогеназы, пероксидазы и инвертазы. В почвах определяли содержание органического вещества, карбонатов, рН водной фазы.

После минерализации кислотами отобранных проб проводилось определение металлов методом ААС в пламенном варианте с дейтериевым (Квант-2А) и беспламенном варианте (Квант-Z.ЭТА) с зеемановским корректором фона. Точность анализа контролировали посредством анализа аттестованных образцов почв и растений (стандартные образцы КНР, Польши и РФ, включая SP-1, SP-2, SP-3 и другие). Нижний предел определения для Cu, Zn, Рb был равен 0.1 мг/кг, Cd – 0.02 мг/кг и As – 0.05 мг/кг.

При статистической обработке результатов исследований использовали программу Ms-Excel 2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание металлов в почвах

Концентрации металлов почвах обоих металлогенических районов приведены в табл 1. Анализ почв показал высокое содержание металлов в урбоземах и техноземах (пульпе) вокруг Унальского хвострохранилища (УХХ). Содержание металлов в почвах Баксанского профиля оказалось значительно ниже, кроме молибдена.

По сравнению с предыдущими данными (Егmakov et al., 2016), обнаруженные концентрации металлов в некоторых точках Унальской котловины заметно возросли. При этом следует отметить, что практически везде металлы преобладают в верхних горизонтах. По-видимому, это явление связано с дефляцией пульпы УХХ, эоловым рассеянием тонкодисперсной пыли и природными катастрофами (сели, оползни). По уровню содержания Pb, Zn и Cu в пульпе УХХ можно рассматривать как техногенное месторождение.

В результате анализа почв обоих районов получен градиент концентраций металлов и их суммы на обследованных участках, что необходимо для проведения исследований по биогеохимической индикации. При этом сумма металлов в почвах Унальской котловины (Cu, Pb, Zn, Cd, Mo) изменялась от 380 до 5602 мг/кг, а в почвах Баксанского профиля — от 68 до 272 мг/кг.

Металлы в растениях

Флористическое обследование экспериментальных участков в пределах УХХ показало заметное снижение числа обитаемых видов растений на техногенных площадках. Общее количество видов здесь не превышало 30, в то время как на "фоновых" точках составляло 47—56 видов на 100 м². Снижалась также общая биомасса укоса с 1 м².

При оценке аккумулирования металлов индивидуальными растениями и укосами на всем протяжении р. Ардон (80 км) установлены максимальные концентрации металлов в пределах Унальского хвостохранилища. Основной вклад в сумму четырех металлов вносят Zn и Pb. При этом коэффициент биологического поглощения по Zn (K_{6}) для березы в 6–10 раз выше, чем для укосов с тех же площадок. Но для самых загрязненных площадок это отношение сокращается до 2. Для Рь и Си отношение (К_б березы)/(К_б укосов) колеблется не более, чем в 2 раза, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Установлено, что укосы и береза накапливают Pb и Cu в зависимости от содержания металлов в почвах. Береза же накапливает Zn специфически. Даже в условиях фоновых территорий при низком содержании Zn в почвах его концентрация в листьях березы оказывается весьма высокой. Установлена существенная корреляционная связь (r = +0.892) между содержанием Zn цинка в листьях березы и в почвах (n = 8, критическое значение для 1% доверительного уровня r = +0.76). Связи в парах укос – почва для Zn, и в парах Pb–Cu (как в березе, так и в укосах) – почва – довольно слабые, а

ЕРМАКОВ и др.

№ п/п	Место отбора	Тип почвы	Pb	Cu	Zn	Cd	Мо	∑Me*
	Уналь	он)						
1	с. Унал, у выхода штольни	Горно-луговая скелетная	571	81	780	6.6	2.0	1441
2	с. Унал, ниже штольни	Дерново-луговая на аргиллитах	103	27	246	1.0	2.9	380
3	пойма р. Ардон, 100 м от реки	Лугово-аллювиальная	976	114	1143	9.3	2.2	2244
4	с. Унал, 15 м от моста,	Дерново-луговая	1708	242	3636	14.1	1.9	5602
5	в 15 м от устья р. Уналдон	Лугово-аллювиальная	238	41	486	1.4	2.5	768
6	ниже устья р. Уналдон	Лугово-аллювиальная	364	119	1338	7.2	2.3	1830
7	с. Унал, луг за садом	Лугово-аллювиальная	862	89	2223	8.7	3.8	3187
8	с. Унал, в 10 м севернее базы МГУ	Дерново-карбонатная	268	54	369	2.1	2.1	695
9	с. Унал, в 100 м южнее базы МГУ	Дерново-карбонатная	475	81	642	4.0	2.7	1205
10	2-я надпойменная терраса р. Ардон, за базой МГУ	Дерново-карбонатная	703	92	723	5.3	3.1	1526
11	1-я надпойменная терраса р. Ардон, за базой МГУ	Дерново-луговая	670	180	1680	12.6	3.1	2546
		Бассейн р. Баксан			I			
1	левый берег р. Малки	Лугово-черноземная	31.1	13.4	75.6	0.23	2.3	123
2	выше устья р. Баксан	Дерново-луговая	17.9	3.8	42.6	0.17	3.3	68
3	с. Баксан, луг у р. Баксан	Лугово-аллювиальная	23.9	12.8	78.6	0.23	2.5	118
4	водосброс ГЭС, р. Баксан	Дерново-луговая	25.1	8.0	75.6	0.23	2.5	111
5	с. Заюково,	Горный чернозем	29.9	13.4	90.6	0.23	3.6	138
6	с. Жанхотеко	Горно-луговая, мощная	23.9	17.6	108.6	0.20	3.9	154
7	с. Былым, луг	Горно-луговая	19.7	17.6	90.6	0.32	5.2	133
8	г. Тырныауз, 30 м западнее ГОК	Почво-грунт	13.7	17.6	66.6	0.26	4.4	103
9	в устье р. Мукулан	Почво-грунт (сель)	35.9	49.4	153.6	0.98	32.3	272
10	с. Верхний Баксан	Горно-луговая, субальпийская	35.9	13.4	129.6	0.14	3.2	182

Таблица 1. Содержание металлов в почвах Унальской котловины и бассейна р. Баксан (мг/кг воздушно-сухого вещества)

Примечание. Сумма металлов – \sum Me (Cu + Zn + Pb + Cd + Mo).

корреляция изменяется в диапазоне от +0.65 до +0.78.

Высокое содержание Zn характерно для листьев осины. K_6 по Zn в 10 раз выше, чем K_6 по Zn для укоса. Концентрации Cu и Pb в почвах и укосах связаны положительной корреляцией от +0.98 до +0.99. Связь между содержанием этих микроэлементов в почвах и листьях березы менее выражена (+0.69 и +0.73 соответственно). По Zn корреляция еще меньше (от +0.46 до +0.47). Специфичность аккумулирования Zn листьями березы нарушает эту взаимосвязь. По-видимому, свойство концентрировать металлы присуще многим видам из семейств Betulaceae и Salicaceae.

Представляют интерес данные об особенностях концентрирования химических элементов не только индивидуальными растениями, но и экогруппами. Это особенно важно при экологической оценке таксонов биосферы при использовании биогеохимических критериев и поисках месторождений полезных ископаемых. В табл. 2 приведены данные по содержанию металлов в растениях по высотному профилю р. Ардон.

Прослеживается интенсивное аккумулирование Рь определенными экогруппами растений. За пределами рудных районов в верхней части бассейна реки Ардон наименьшее содержание Рь отмечено в сене луговых трав (<0.1-0.8 мг/кг), его концентрация в ксерофитных колючих травах (Centaurea iberica) и древесных живых формах (ива, *Salix* sp.) была на порядок выше (1-2 мг/кг). Максимальное обогащение Рb обнаружено в литофитах, таких как лишайники (72.5 мг/кг). Такая же видозависимая концентрация Рb была выявлена вблизи Мизурского ГОКа. С почвами, содержащими до 366 мг/кг Pb, сено содержало Pb 7.5 мг/кг, колючие травы (*C. iberica*) - 38.5 мг/кг, деревья (ольха, Alnus L.) – около 7 мг/кг, а литофиты (лишайники) – 755 мг/кг.

	Содержание металлов в укосах, мг/кг сухого вещества					
высотные пояса, ландшафтная растительность	Pb	Cd	Cu	Zn		
Альпийский пояс, манжетковые луга, родореты	0.4	0.14	7.3	25		
Субальпийский пояс, высокотравные луга	0.4	0.08	5.7	34		
Высокогорные леса, сосняки, лесные травы	0.2	0.03	5.3	40		
Высокогорные послелесные луга-сенокосы,	0.82	0.1	3.5	50		
злаково-разнотравное высокотравье						
Горно-степной пояс, злаково-полынные лугостепи	5.6	0.11	4.0	20		
Нагорно-ксерофитные группировки, трагакантники	9.1	0.15	8.5	32		
Унальской котловины						
Заболоченная пойма р. Ардон рядом с хвосто- хранилищем п. Унал, полуболотное разнотравье	26	0.8	14	150		
Унальское хвостохранилище, склоны дамбы, сорно-руде- ральная флора, древесно-кустарниковые насаждения	150	2.1	50	320		
Гусыра-Тамиск, заболоченная пойма р. Ардон ниже хвостохранилища, лугово-болотная флора	1.2	0.3	6.3	50		
Широколиственные буковые леса Урсдон, луговые поляны, лесное разнотравье, северный макросклон Ска- листого хребта вне техногенной области	0.42	0.04	6.8	32		
Наклонная равнина Алагир-Рамоново, орошаемые сель- скохозяйственные земли, пойменное разнотравье	30	0.5	13.6	60		
Наклонная равнина, Ардон-Карджин, пойменные при- речные луга низовьев р. Ардон	3.5	0.3	10.7	45		

Таблица 2. Содержание металлов в ландшафтной растительности (укосы) по высотному профилю долины р. Ардон

Эфироносы (душица обыкновенная, Oríganum vulgáre) содержит относительно небольшое количество Pb (7.5 мг/кг); даже в небольших количествах Pb был найден в молочае (Euphorbia virgata) – 0.25 мг/кг. В окрестностях УХХ (терраса реки Ардон), где концентрация Pb в черноземоподобных выщелоченных почвах достигала 217 мг/кг, степные травы (проба сена) содержали Pb до 12.5 мг/кг, в то время как содержание Pb в отдельных видах значительно варьировало следующим образом: *E. virgata* – 5 мг/кг; *C. iberica* – 3.5 мг/кг и лишайники – 307 мг/кг.

Заслуживает внимания повышенная аккумуляция Рb литофитами (лишайники), мхами не только в местах загрязнения (Мизур), но и в пределах фоновых участков (верховья р. Ардон, с. Н.Зарамаг). Различия по содержанию Рb в литофитах и укосах растений исследуемого бассейна составляют 240 раз, что подтверждает избирательность данной группы организмов по отношению аккумулирования не только радионуклидов, но и ряда металлов и микроэлементов.

Используя большой фактический материал (20 видов растений, более 100 проб), установлены факты поверхностного загрязнения металлами, в особенности Cd, растений, обладающих густым войлочным опушением (мать-мачеха, *Tussilago far-fara*), клейким железистым опушением (марь души-

стая, *Tussilago farfara*), а также жестко-щетинистым покровом (василек грузинский, *C. iberica* и др.).

В бассейне р. Баксан в районе бывшего ТБМК, напротив, наблюдался высокий параметр биоразнообразия луговых растений, в особенности бобовых, несмотря на аномальные концентрации Мо и W в почвах и организмах.

Так, на участке в г. Тырныауз у основания карьера на горно-коричневых почвах, сформировавшихся на коллювии продуктов выветривания коренных пород (в основном граниты) и заметно техногенно преобразованных, произрастали: горошек мышиный – Vicia crassa, люцерна серповидная — Medicago falcate, люцерна хмелевидная — Medicago lupulima, лядвенец рогатый – Lotus cormiculatus, клевер альпийский – Trifolium alpestre, клевер гибридный – Trifolium hybridum, клевер горный – Trifolium montanum, клевер ползучий -Trifolium repens, клевер седоватый – Trifolium canescens, клевер средний – Trifolium media, донник белый – Melilotus albus, донник желтый – Melilotus officinalis, вязель разноцветный – Coronilla varia и язвенник Буасье – Anthyllus Boissierii.

Активность почвенных ферментов

Проведена оценка связи между активностью почвенных ферментов (дегидрогеназы, инверта-

769

(a) 500 (б) Содержание суммы металлов (мг/кг) 3000 и активности дегидрогеназ (ед./кг) 450 2500 400 350 2000 300 в почвах 250 1500 200 1000 150 100 500 50 10 11 0 3 4 5 9 10 11 8 9 2 7 8 0 2 1 6 1 4 5 6 7 Точки отбора проб Точки отбора проб

Рис. 1. Изменение содержания суммы металлов (Pb, Cu, Zn, Cd, Mo) и активности дегидрогеназы в почвах. а – Унальский профиль (полиметаллическая аномалия). б – Баксанский профиль (W-Mo аномалия). *1* – сумма металлов (мг/кг). *2* – активность дегидрогеназы (ед./кг).

за, пероксидаза, каталаза) и уровнем содержания металлов в почвах полиметаллических и W-Mo БГХ провинций. Установлено. что увеличение концентрации суммы металлов в почвах обоих районов ингибировало активность дегидрогеназы (рис. 1). На рис. 1 активность фермента выражена в ед./кг – мкг формазана – продукта восстановления 2,3,5-трифенилтетразолия хлорида массой почвы 1 г за 2 ч при 30°С или мг формазана – массой почвы 1 кг за 2 ч при 30°С. При этом коэффициент корреляции (r) между активностью фермента и уровнем содержания суммы металлов составлял -0.718. По степени ингибирования металлами почвенные ферменты располагаются в ряд: дегидрогеназа > инвертаза > (каталаза и пероксидаза).

Параметры активности дегидрогеназы. каталазы и инвертазы в почвах бассейна р. Баксан слабо коррелировали между собой. В ряде случаев активность ферментов была стабильной при высоких концентрациях металлов в среде, что указывает на существование адаптивных форм энзимов.

В обоих районах в почвах с повышенным содержанием органического вещества активность дегидрогеназ, инвертазы и каталазы была более высокой, а пероксидазы – низкой (табл. 3). В Унальской котловине отмечалась тенденция связи отдельных металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) с органическим веществом, кроме Mo. Для почв Баксанского профиля связь между концентрациями Mo, W, Cu и органическим веществом в ряде случаев была отрицательной, что косвенно указывает на стабильность техногенных форм (в основном оксидов). По степени ингибирования металлами почвенные ферменты располагаются в ряд: дегидрогеназы > инвертаза > (каталаза и пероксидаза). Необходимо отметить, что в ряде случаев активность ферментов была стабильной при высоких концентрациях металлов в среде, что указывает на адаптивные формы энзимов.

Оценивалась также связь между активностью отдельных ферментов и содержанием органического вещества (табл. 4). Четкой достоверной связи между отдельными ферментами и органическим веществом почв не выявлено. Тем не менее. наблюдалась тенденция увеличения активности всех ферментов, кроме пероксидазы, с ростом содержания органического вещества. Для пероксидазы это явление было обратным.

В Баксанском ущелье между инвертазой и каталазой, а также между дегидрогеназой и каталазой обнаружена положительная связь r = +0.704 и +0.650 соответственно. Учитывая широкое распространение внеклеточных ферментов в почвах, их селективность, участие в БГХ циклах, жизненно важных процессах и ингибирование под действием токсических уровней металлов, почвенную энзимологию можно рассматривать как одно из эффективных направлений БГХ индикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальные концентрации металлов установлены в отдельных видах, укосах и листьях древесных растений в пределах УХХ. Основной вклад в сумму четырех металлов вносят Zn и Pb. Прослеживается интенсивное аккумулирование металлов определенными экогруппами растений. Вне рудной зоны в верховьях р. Ардон зафиксировано наименьшее содержание Pb в укосах луговых трав. Наиболее обогащены металлами (в особенности, Pb) — накипные лишайники. Коэффициент концентрирования у лишайников и мхов, относительно фона в их биомассе наиболее высок

Баксанский профиль						
Связь	R	Связь	R			
ΣMe*–OB	-0.550	W-OB	-0.495			
∑Ме–Инвертаза	-0.481	W–Инвертаза	-0.255			
∑Ме–Дегидрогеназа	-0.724	W-Дегидрогеназа	-0.250			
∑Me–Пероксидаза	+0.366	W–Пероксидаза	+0.499			
∑Ме-Каталаза	-0.640	W–Каталаза	-0.198			
Mo-OB	-0.634	Cu–OB	-0.408			
Мо-Инвертаза	-0.426	Си–Инвертаза	-0.324			
Мо-Дегидрогеназа	-0.460	Си–Дегидрогеназа	-0.465			
Мо-Перокидаза	+0.494	Си–Пероксидаза	+0.457			
Мо-Каталаза	-0.578	Си–Каталаза	-0.267			
I	Уна	льский профиль				
∑Me–OB	+0.074	Zn–OB	+0.328			
∑Mе–Инвертаза	-0.298	Zn–Инвертаза	-0.377			
∑Me–Дегидрогеназа	-0.712	Zn–Дегидрогеназа	-0.430			
∑Me–Пероксидаза	-0.269	Zn–Пероксидаза	-0.329			
∑Me—Каталаза	+0.004	Zn–Каталаза	+0.399			
Mo-OB	-0.587	Cu–OB	+0.507			
Мо-Инвертаза	-0.506	Си–Инвертаза	-0.139			
Мо-Дегидрогеназа	-0.165	Си-Дегидрогеназа	-0.268			
Мо-Пероксидаза	+0.288	Си-Пероксидаза	-0.224			
Мо-Каталаза	+0.040	Си–Каталаза	+0.447			
Pb-OB	+0.310	Cd–OB	+0.522			
Рb-Инвертаза	-0.425	Cd–Инвертаза	-0.074			
Рb-Дегидрогеназа	-0.199	Cd–Дегидрогеназа	-0.237			
Рb-Пероксмдаза	-0.132	Cd–Пероксмдаза	-0.323			
Рb—Каталаза	+0.390	Cd–Каталаза	+0.481			

Таблица 3. Связь между уровнем содержания металлов в почвах Баксанского и Унальского профилей, активностью ферментов и количеством органического вещества (OB)

* Σ Me – сумма концентраций Cu + Zn + Pb + Cd + Mo + W.

Таблица 4.	Взаимосвязь между активностью і	почвенных ферментов и	органическим веществом (OB)
		1 1	1	

Свазг	Баксанская W-Mo аномалия	Унальская (Pb, Zn, Cu, Cd) аномалия
СБАЗБ	r	r
ОВ-Инвертаза	+0.413	+0.396
ОВ-Дегидрогеназа	+0.403	+0.521
ОВ-Пероксидаза	-0.679	-0.510
ОВ-Каталаза	+0.479	+0.648
Инвертаза-Дегидрогеназа	+0.508	+0.293
Инвертаза-Пероксидаза	-0.284	-0.254
Инвертаза-Каталаза	+0.704	+0.047
Дегидрогеназа-Пероксидаза	-0.264	-0.076
Дегидрогеназа–Каталаза	+0.650	+0.267
Пероксидаза-Каталаза	-0.111	-0.271

по Cd и Pb (10²). Аккумулирование металлов в Унальской котловине сопровождается обеднением видового состава луговых ландшафтов, а в пределах ТБМК — увеличением биоразнообразия, в особенности бобовых растений.

В целом, БГХ дифференциация фитоценозов обусловлена внешними и внутренними факторами: спецификой химического состава почв и почвообразующих пород (литологическая основа). геоморфологическими и климатическими факторами, особенностями состава и формирования природных вод, атмосферных аэрозолей, процессами техногенеза, спецификой организации и функционирования различных популяций растений, их взаимодействием с другими организмами биогеоценозов. При этом устойчивость последних определяется не только слаженным механизмом внутрипопуляционных взаимодействий, спецификой процессов миграции химических элементов в пределах конкретного таксона биосферы, но и особенностями гомеостаза организмов, включая процессы и механизмы их адаптации к экстремальным геохимическим природнотехногенным факторам, которые необходимо выяснить.

Установлено, что увеличение концентрации суммы металлов в почвах обоих субрегионов биосферы ингибировало активность дегидрогеназ. По степени ингибирования металлами почвенные ферменты располагаются в ряд: дегидрогеназы > инвертаза > (каталаза и пероксидаза). Таким образом, изменение активности почвенных ферментов в условиях техногенного загрязнения может служить дополнительным БГХ индикатором при поисковых и экологических исследованиях.

Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Валова Е.Э., Цыбенов Ю.Б., Цыбикова Э.В. (2012) Влияние тяжелых металлов на ферментативную активность почв. *Ученые записки ЗабГГПУ* **42** (1). 63-66.

Вернадский В.И. (1940) Биогеохимические очерки (1922–1932 гг.). М.: Изд. АН СССР. 250.

Конышева Е.Н., Коротченко И.С. (2011) Влияние тяжелых металлов и их детоксикантов на ферментативную активность почв. *Вестник КрасГАУ*. (1). 114-119.

Хазиев Ф.Х. (2005) *Методы почвенной энзимологии*. М.: Наука. 252 с.

Garcia C., Hernandez T., Costa F. (2015) Potencial use of dehydrogenase activity as an index of microbial activity in degraded soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **28**. 123-134.

Ermakov V.V., Korobova E.M., Degtyarev A.P., Tyutikov S.F., Karpova E.A., Petrunina N.S. (2016) Impact of natural and man-made factors on migration of heavy metals in the Ardon River basin (North Ossetia). *J Soils Sediments*, **16**, 1253-1266.

Soil microbiology. ecology and biochemistry (4th ed.) (2015) (Eds. Paul A.) N.Y.: Dekker. 582 p.

Tabatabai M., Fung M. (1992) Extraction of enzymes from soil. *Soil Biochemistry* (Eds. Stotzky G., Bollag J.) 7. N.Y.: Dekker. 197-227.
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ¹³⁷Cs В ПОЧВЕННО-МОХОВОМ ПОКРОВЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. Д. И. Долгушин^{а,} *, Е. М. Коробова^{а,} **

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: dolgu-denis@vandex.ru

**e-mail: korobova@geokhi.ru
Поступила в редакцию 11.05.2021 г.
После доработки 26.07.2021 г.
Принята к публикации 27.07.2021 г.

С целью поиска структурных закономерностей распределения вещества в элементарных ландшафтно-геохимических системах (ЭЛГС) типа: вершина—склон—замыкающее понижение—детально исследовано распределение ¹³⁷Cs в почвенно-моховом покрове тестового участка, характеризующего ненарушенные лесные ландшафты, подвергшиеся выпадению техногенных радионуклидов при аварии на ЧАЭС. Показано, что более чем за 30 лет, прошедших после первичного загрязнения однонаправленного перемещения ¹³⁷Cs в ЭЛГС от вершины к понижению не произошло. Напротив, во всех исследованных ЭЛГС наблюдается четко выраженная циклическая изменчивость его содержания, которая прослеживается как в почвенном, так и в растительном покрове. Характер изменчивости содержания радиоизотопа ¹³⁷Cs в моховом покрове в целом аналогичен поверхностному загрязнению почвы, но в ряде случаев имеет специфические особенности. В настоящее время от 70% до 96% от общего количества ¹³⁷Cs в почвенном покрове фиксировано в верхнем слое почвы мощностью 8 см, а в слое 0–20 см – 89–99%. Это позволяет использовать данные полевой спектрометрии для изучения структуры поля загрязнения ¹³⁷Cs. Содержание ¹³⁷Cs в фотосинтезирующей части мха коррелировало в наибольшей степени с его запасом в слое почвы 2–4 см ($r_{0.01} = 0.747$, n = 15). Обнаруженная структурная неоднородность представляет собой результат вторичного перераспределения PH в ЭЛГС и, по нашему мнению, отражает общие закономерности миграции вещества в такого рода системах.

Ключевые слова: элементарная ландшафтно-геохимическая система, ¹³⁷Cs, вертикальная миграция, латеральное распределение, почва, моховой покров

DOI: 10.31857/S0016752522080027

ВВЕДЕНИЕ

Элементарная ландшафтно-геохимическая система (вершина-склон-замыкающее понижение) является первичным звеном в пространственной структуре любого ландшафта. Поэтому детальное изучение распределения химических элементов и/или их соединений представляет несомненный интерес. В силу существенной практической значимости наиболее детальные исследования миграции вещества в рельефе проведены с целью определения активности эрозии почв, причем для получения экспериментальных данных в качестве радиоактивной метки часто используется ¹³⁷Cs (Walling, He, 1999; Olson et al., 2008). B peзультате аварии на Чернобыльской АЭС 1986 г. в Российской Федерации наиболее пострадала Брянская область, западная часть которой характеризовалась плотностью загрязнения ¹³⁷Cs свыше 40 Ки/км² (1480 кБк/м²), была отнесена к зоне отчуждения и выведена из эксплуатации (Израэль и др., 1998; Де Корт и др., 1998). Это позволило использовать метод полевой гамма-спектрометрии для изучения структуры формирующихся вторичных полей загрязнения ¹³⁷Cs, в т. ч. применительно к ЭЛГС. Из компонентов наземного покрова для мониторинга загрязнения растительности были выбраны мхи в силу их повсеместной распространенности и значительной продолжительности жизни (Нифонтова., 2003; Aleksiayenak et al., 2013; Cevik, Celik, 2009; Florek et al., 2001; Steinnes, Njåstad, 1993; Gulan et al., 2020a; Malikova et al., 2019; Sawidis et al., 1997; Sawidis, 1984).

Целью нашего исследования явилось изучение особенностей пространственного распределения ¹³⁷Cs как трассера, позволяющего выявить закономерности миграции вещества в почвенном и



Рис. 1. Местоположение тестовой площадки "Вышков-2" (а) и расположение профилей Д-21 и Д-25 с точками измерения активности ¹³⁷Cs (б).

растительном покрове ЭЛГС через 30 лет после первичного загрязнения и более чем двукратной смены мохового покрова и хвои сосны как доминирующего вида местной древесной растительности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В 1990 г. Российским научно-практическим и экспертно-аналитическим центром при Госкомчернобыле РФ в зоне отчуждения Брянской области было заложено 19 тестовых площадок для изучения и контроля миграции чернобыльских радионуклидов в различных ландшафтных условиях в пределах выделенного для этой цели радиоэкологического полигона (Линник и др., 1993). На одной из этих площадок под условным названием "Вышков-2" с 2005 ежегодно сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН проводятся исследования с целью изучения особенностей вторичной миграции ¹³⁷Cs как техногенного трассера перераспределения загрязнителей в почвенно-растительном покрове элементарных ландшафтно-геохимических систем (ЭЛГС) (Коробова, 2006).

Данный участок расположен в 15 км ЮВ от г. Новозыбков на высокой террасе реки Ипуть, занятой сосняком-зеленомошником на дерновоподзолистых иллювиально-железистых супесчаных почвах, сформированных на перемытых песчаных отложениях. Перепад высот на площадке составляет порядка 4.5 м (рис. 1а). В почвенном покрове хорошо выражен слой подстилки и гумусовый горизонт, следов перепахивания нет.

Исследования пространственного распределения ¹³⁷Cs выполнены по двум параллельным ландшафтно-геохимическим профилям длиной 60 м, секущим логообразное понижение в северовосточной части тестовой площадки (рис. 16), в пределах которой моховой покров распространен повсеместно, причем преобладающим видом является *Pleurozium schreberi*, а вклад двух других видов (*Dicranum polysetum* и кукушкина льна *Polytrichum commune*) не превышает 10%.

Каждый профиль характеризовал специфику распределения РН в двух соседних ЭЛГС северной и южной экспозиции. Анализ четырех попарно сопряженных ЭЛГС позволял делать обоснованные выводы о наличии закономерностей миграции, свойственных именно системам исследуемого типа.

Структура распределения ¹³⁷Сs в почвенном покрове ЭЛГС исследовалась путем измерения активности с помощью модифицированного полевого гамма-спектрометра Violinist-III, снабженного сцинтилляционным коллимированным детектором, позволяющим определять интегральную активность радионуклида в полусфере радиусом 20 см (Романов и др., 2011).

Статистические параметры	Активность ¹³⁷ Cs в почвенно-растительном покрове, имп/с	Запас в почвенном покрове, кБк/дм ²	Запас ¹³⁷ Сs в моховом покрове, Бк/дм ²	Запас ¹³⁷ Сs в моховом покрове, % от запаса в почве
Мин	115	3.20	19.27	0.33
Макс	218	9.11	85.45	2.37
Среднее	159	5.19	43.57	0.90
Ошибка среднего	5.5	1.11	9.29	0.19
Ст. отклонение	26	1.54	18.92	0.46
Коэф. вариации	16	29.7	43.4	51.2
Медиана	165	5.10	39.00	0.84

Таблица 1. Статистические параметры содержания 137 Cs в образцах почвенного и мохового покрова по результатам полевых и лабораторных измерений (n = 23)

Абсолютная ошибка полевых измерений активности не превышала 5–10 имп/с. Измерению активности ¹³⁷Cs в ЭЛГС с шагом 1 м предшествовало геодезическое нивелирование с фиксацией превышений в каждой точке измерения (использован теодолит Boif DJD-20), что позволило анализировать изменение рельефа с точностью до 1 см. Последовательность нумерации точек измерения в разные годы велась в противоположных направлениях, поэтому точке 60 профиля Д-21 соответствовала точка 0 профиля Д-25 (рис. 16).

Для изучения распределения ¹³⁷Cs в наземном растительном покрове в каждой точке полевых измерений отбирались пробы растений с помощью металлического кольца диаметром 14 см. В лабораторных условиях образцы мха разбирались на фотосинтезирующую (зеленую) и нефотосинтезирующую (стеблевую + ризоидную, в дальнейшем именуемую просто ризоидной) части с предварительным отделением опада, который состоял преимущественно из хвои сосны.

Для верификации полевых измерений активности ¹³⁷Сs и оценки его вертикальной миграции в отдельных точках ЭЛГС отбирались почвенные керны. Пробоотбор осуществлялся с помощью маркированного тростьевого бура до глубины 40 см с последующим разделением ненарушенной колонки на слои мощностью 2 см (до глубины 20 см) и 5 см ниже 20 см. Все пробы помещались в полиэтиленовые пакеты и взвешивались для последующего определения их естественной влажности. Образцы хранились в темноте в холодных условиях до определения в них содержания ¹³⁷Cs в лаборатории на стационарном гамма-спектрометре Canberra (США). Ошибка измерения ¹³⁷Сs не превышала 1-5%, хотя иногда и достигала 30-40% в нижних горизонтах почвы.

Обработка данных выполнена с использованием программы EXCEL и STATISTICA. Определение периода варьирования параметров в почвенном и моховом покрове проведено с помощью спектрального анализа методом преобразования Фурье. Оценка активности накопления ¹³⁷Cs в мо-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

ховом покрове проводилась путем расчета его накопления в биомассе как на единицу веса почвы (коэффициент накопления, Кн), так и на единицу плотности загрязнения почвы (коэффициент перехода, Кп, м²/кг).

Для возможности сопоставления измерений ¹³⁷Cs, выполненных в разные годы, все данные приведены к одной дате — 15 августа 2020 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен рельеф заложенных профилей, который показывает, что они характеризуют четыре ЭЛГС: по две южной экспозиции протяженностью 26 м с относительными высотами 2.71 м (по профилю Д-21) и 2.43 м (по Д-25), и по две северной длиной по 17 м и высотами 1.52 м и 1.47 м соответственно (рис. 2).

При смещении профиля Д-21 на 2 м на север, относительно профиля Д-25 коэффициент корреляции между высотами точек измерений составил по ЭЛГС южной экспозиции – $r_{0.01} = 0.996$; n = 26, северной – $r_{0.01} = 0.995$; n = 17.

Отбор почвенных кернов в отдельных точках с разной поверхностной активностью ¹³⁷Cs позволил оценить сопоставимость результатов полевых и лабораторных измерений.

Сопоставление полевых и лабораторных измерений активности ¹³⁷Cs

Результаты статистического анализа лабораторных измерений содержания ¹³⁷Cs в образцах почвенного и мохового покрова и полевых измерений активности в точках одновременного отбора почвенных кернов и мха представлены в табл. 1. Общий запас радиоцезия в слое почвы 0—40 см по данным измерения кернов варьировал от 3.2 Бк/дм² до 9.11 кБк/дм² (в 2.8 раза), а активность, измеренная полевым гамма-спектрометром в точках отбора кернов — от 115 до 218 имп/с (в 1.9 раза).



Рис. 2. Относительные высоты, точки измерения активности ¹³⁷Сs по двум профилям Д-25 (а), Д-21 (б), секущим ложбину с указанием ЭЛГС разной экспозиции (1, 3) и днища (2), а также точек отбора почвенных кернов.

Разный размах варьирования ¹³⁷Cs (в кернах шире, чем в измерениях на поверхности), очевидно, связан с большим усреднением активности по площади при полевом измерении по сравнению с керном.

Загрязнение мохового покрова изменялось в 1.5 раза больше, чем почвенного, что обусловлено спецификой перехода радиоцезия в биомассу. При этом загрязнение мохового покрова составляло в среднем 1% от плотности загрязнения почв и не превышало 2.4%, т.е. вклад растительности в суммарное загрязнение незначителен, и основной запас радионуклида к настоящему времени сосредоточен в почве (табл. 1).

Анализ вертикального распределения ¹³⁷Сѕ в кернах показал, что за 35-летний период после первичного загрязнения в ненарушенных ЭЛГС ¹³⁷Сѕ слабо мигрировал в нижние слои почвы: 70–96% его общего запаса фиксировано в 2020 г. в верхнем слое почвы мощностью 8 см, а в слое 0–20 см закреплено 89–99%. Этот факт подтверждается статистически значимой связью между запасом радионуклида в слое почвы мощностью 0–20 см и значениями полевых измерений его активности в точках отбора кернов, характеризующих ЭЛГС

наиболее полно (по ЭЛГС Д21_С, рис. 6): коэффициент корреляции составил $r_{0.01} = 0.738$; n = 9.

Оценка характера варьирования активности ¹³⁷Cs в почвенно-растительном покрове ЭЛГС с помощью Фурье анализа и моделирования с использованием гармоник

Анализ данных полевых измерений показал, что активность ¹³⁷Сs в ЭЛГС варьировала практически двукратно, изменяясь в диапазоне от 113 до 219 имп/с, n = 84). При этом по средним величинам, диапазону и характеру колебаний исследованные ЭЛГС различались незначительно, хотя в ЭЛГС южной экспозиции профиля Д-21 размах колебаний активности составил 1.9 против 1.5 в остальных ЭЛГС (табл. 2), что, очевидно, связано с более активным перераспределением радионуклида с водой (данная ЭЛГС расположена практически вдоль линии стока, рис. 9).

При анализе характера варьирования активности ¹³⁷Cs в каждой ЭЛГС вне зависимости от экспозиции склона выявилась ее закономерно циклическая изменчивость в диапазонах, указанных в таблице 2, причем с разной амплитудой (рис. 3а, 3б).



Рис. 3. Распределения активности ¹³⁷Cs в ЭЛГС южной (а) и северной (б) экспозиций (показано более низкое в рельефе положение точек ЭЛГС профиля Д-21 относительно точек ЭЛГС профиля Д-25).

Спектральный Фурье-анализ пространственного распределения активности ¹³⁷Сs в почвеннорастительном покрове позволил определить периоды варьирования (гармоники), которые возрастали с ростом амплитуды (рис. 4).

Для ЭЛГС южных и северных экспозиций шаг варьирования поверхностной активности ¹³⁷Сs оказался с небольшими отличиями вполне сопоставим. Периодичность по всему профилю Д-21 соответствовала периодичности входящих в нее ЭЛГС. В профиле Д-25 такая связь наблюдалась только по интервалу порядка 4-х метров. Периодичность изменения поверхностной активности ¹³⁷Сs по всем точкам профиля Д-25 оказалась иной, чем по профилю Д-21 (табл. 3). Причина расхождения прояснилась после решения обратной задачи — моделирования с использованием гармоник.

Обратная задача решена по результатам Фурье-анализа поверхностной активности ¹³⁷Cs по профилю Д-21, проведено ее моделирование по трем полученным основным гармоникам (2.85; 5.45 и 6 м). Исходное и смоделирование варьирование представлено в виде двух графиков на рис. 5. Коэффициент корреляции между фактическим значением поверхностной активности и ее моделью ($r_{0.01} = 0.528$, n = 60).

Полученный результат, демонстрирует, что включение в профиль помимо измерений поверхностной активности ¹³⁷Cs по ЭЛГС также и данных по днищу балки приводит к заметному отклонению модельных значений от реальных на этом участке совмещенных гармоник. Данный факт позволяет утверждать, что при изучении миграции и распределения ¹³⁷Cs в почвенно-моховом покрове следует рассматривать ЭЛГС отдельно от других элементов рельефа, так как включение в нашем случае днища балки дает значимую погрешность, влияющую на всю выборку (рис. 5).

Анализ вертикального распределения ¹³⁷Cs в почвенном покрове ЭЛГС

Запас ¹³⁷Cs в почвах, оцененный по данным лабораторных измерений ¹³⁷Cs в кернах, отобранных по ЭЛГС Д-21_C, варьировал в соответствии с плотностью загрязнения ¹³⁷Cs, полученной при полевых измерениях (рис. 6).

Статистические	Активность ¹³⁷ Cs в почвенно-растительном покрове ЭЛГС, имп/с					
параметры	Все ЭЛГС	Д-21_Ю*	Д-21_С	Д-25_Ю	Д-25_С	
Число точек набл.	84	26	16	26	16	
Мин	113	113	135	121	115	
Макс	219	219	208	180	178	
Среднее	154	151	158	155	153	
Ош. среднего	2	5	5	3	4	
Ст. отклонение	20	25	20	16	17	
Коэф. вариации	13	17	12	11	11	
Медиана	153	151	152	157	149	

Таблица 2. Статистические параметры активности ¹³⁷Сѕ в почвенно-растительном покрове ЭЛГС (имп/с)

* Здесь и далее индекс ЭЛГС указывает принадлежность к профилю и экспозицию склона.



Рис. 4. Фурье-анализ пространственного распределения активности ¹³⁷Сs в почвенно-растительном покрове: а – ЭЛГС южной экспозиции, б – северной.



Рис. 5. Распределение поверхностной активности ¹³⁷Cs (фактические данные) и его модель, построеная по 3 основным гармоникам Фурье-анализа.



Рис. 6. Запас ¹³⁷Сѕ в почвенном слое 0-20 см ЭЛГС Д-21 С (по почвенным кернам).

Таблица 3. Оценка длины шага варьирования поверхностной активности ¹³⁷Сs

Параметр	Д-21, <i>n</i> = 60	Д-25, $n = 60$	Д21_Ю	Д-25_Ю	Д-21_С	Д-25_С
Поверхностная акт.	2.85; 5; 5.45; 6; 8	4.61; 10; 20	2.88; 3.25; 5.20; 6.50	2.16; 4.33; 5.20; 8.66	4; 5.33; 8	2.28; 5.33; 8



Рис. 7. Вертикальное распределение ¹³⁷Сs в почвенных кернах (а–з) северной ЭЛГС профиля Д-21 (расположение кернов в рельефе указано на рис. 2).

Это было связано с тем, что основная доля радионуклида приходится на верхние слои в диапазоне мощности 4–12 см (рис. 7). Отметим, что характер вертикального распределения запаса PH в разных точках отбора кернов по ЭЛГС и в замыкающих понижениях существенно не различался.



Рис. 8. Вертикальное распределение ¹³⁷Сs в кернах, расположенных в замыкающих понижениях ЭЛГС южной (а) и северной экспозиции (б).

Интересно отметить, что ниже 8—10 см наблюдалось некоторое возрастание содержания радиоцезия в слоях, где находится прослойка органического вещества.

Замыкающие понижения ЭЛГС южной и северной экспозиции профиля Д-21 существенно различались по общему запасу радионуклида в 40-см слое почвы: в керне Д21-28 он составил 49 Бк/см², а в керне Д21-45 — 78 Бк/см², причем в вертикальном профиле почвы в нижней части ЭЛГС весьма крутого южного склона практически весь запас сосредоточен в слое 0-2 см, в то время, как в нижней части ЭЛГС более пологого и влажного северного склона основной запас ¹³⁷Сs распределен в слое 4-12 см с максимальной активностью на глубине 8–10 см (рис. 8a, 86).

Такое различие можно объяснить: 1) принципиально большей влажностью ЭЛГС северной экспозиции по сравнению с южной, о чем свидетельствует и более глубокая гумусированность профиля Д21-45, 2) расположением керна Д-21-28 на линии стока (рис. 9).

Общий запас и характер заглубления ¹³⁷Сs в замыкающих понижениях двух других ЭЛГС разной экспозиции (профиль Д-25) оказались также неодинаковыми. Здесь в ЭЛГС южной запас ¹³⁷Сs в слое мощностью 40 м ниже и сосредоточен в более тонком верхнем слое вертикального профиля (0–2 см против 2–6 см), что, очевидно, также обусловлено его расположением на линии стока (рис. 9, 10).

Таким образом, во всех изученных кернах однозначного возрастания запаса ¹³⁷Cs в замыкающих понижениях ЭЛГС не наблюдается. В вертикальном распределении ¹³⁷Cs в понижениях прослеживается влияние поверхностного стока. Например, в керне Д21-28 по сравнению с вышерасположенным по линии стока керне Д25-36 наблюдалась большая активность ¹³⁷Cs верхнего 0–2 см слоя (30 против 25 Бк/см²) и более резкий ее спад в нижерасположенном слое 2-4 см (5 против 15 Бк/см², т.е. 6-кратный против двукратного, рис. 8, 10).

Характер распределения активности ¹³⁷Cs в растительном покрове ЭЛГС и его оценка с помощью Фурье анализа и моделирования с использованием гармоник

Распределение ¹³⁷Сs в растительном покрове отдельных ЭЛГС представлено на рис. 11 и 12.

Содержание радионуклида в растительном покрове всех ЭЛГС варьировало более значительно, чем в почвенном: коэффициент вариации составил 32–54% против 16–30% (табл. 4 и 5). Концентрация ¹³⁷Сѕ в изученных компонентах наземного растительного покрова снижалась в ряду: ризоидная часть мха > зеленая часть мха > хвойно-лиственный опад (табл. 4–6). В пределах отдельных ЭЛГС оно изменялось в фотосинтезирующей части мха в 2–5 раз, в ризоидной – в 3–6 раз, в опаде – до 13 раз.

Накопление ¹³⁷Сѕ в фотосинтезирующей части мха в целом соответствовало его солержанию в ризоидной, что подтверждается весьма высоким коэффициентом корреляции между концентрациями радионуклида в указанных частях, полученным по обоим профилям (по Д-21 – $r_{0.01} = 0.704$; n == 60, по Д-25 – $r_{0.01}$ = 0.519; n = 57). Наибольшее значение коэффициента наблюдалось при его расчете по моховому покрову двух ЭЛГС: Д-25_С $(r_{0.01} = 0.839, n = 16)$ и Д-21_Ю $(r_{0.01} = 0.790, n = 26)$. Отметим, что первая располагается на более увлажняемом склоне северной экспозиции, а вторая относительно увлажнена благодаря расположению практически на линии стока, что дает основание считать, что корреляция запаса ¹³⁷Ся в зеленой и ризоидной частях мха опосредована активностью водообмена между ними.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ¹³⁷Сs



Рис. 9. Расположение линий стока на тестовом участке согласно рельефу (результаты моделирования в среде ArcGIS).



Рис. 10. Вертикальное распределение ¹³⁷Сs в кернах, расположенных в замыкающих понижениях ЭЛГС северной (а) и южной (б) экспозиции по профилю Д-25.



Рис. 11. Распределение ¹³⁷Сs в зеленой части мохового покрова ЭЛГС южной (а, Д-21_Ю, Д25_Ю) и северной (б, Д-21_С и Д-25_С) экспозиции. Рельеф по разным профилям приведен к одной высоте.



Рис. 12. Распределение ¹³⁷Сs в ризоидной части мохового покрова ЭЛГС южной (а, Д-21_Ю, Д25_Ю) и северной (б, Д-21_С и Д-25_С) экспозиции (рельеф по разным профилям приведен к одной высоте).

Таким образом, распределение ¹³⁷Сs в моховом покрове ЭЛГС носило тот же характер, что и в почвенном, хотя шаг и амплитуда варьирования в некоторых случаях различались. При этом во всех ЭЛГС накопления радиоцезия как в отдельных частях мохового покрова, так и в моховом покрове в целом, в замыкающих понижениях не произошло.

Для количественной оценки периодичности варьирования ¹³⁷Cs в моховом покрове также проведен Фурье-анализ данных как по ЭЛГС, так и по двум профилям в целом. Интервалы, полученные для растительного покрова ЭЛГС отличались от почвенного незначительно (табл. 3, 7).

В целом периодичность изменения содержания 137 Cs в моховом покрове оказалась сопоставимой и по ЭЛГС (от 2 до 6.50 м) и по всем точкам профилей (от 2 до 15 м), что скорее всего связано с большей значимостью и однотипностью перехода радионуклида в растение в каждой точке.

По профилю Д-21 проведено моделирование варьирования содержания ¹³⁷Cs в полной пробе мха также по трем основным гармоникам (2.3; 4.6 и 15.3 м). Для построения более достоверной модели была использована выборка из 45 последовательных измерений вследствие резко повышенного содержания ¹³⁷Cs в 4-х пробах, расположенных в разных позициях (не по порядку), что не позволяло построить модель непрерывного варьирования по всем 60 точкам. Исходные данные и модельные представлены в виде двух графиков на рис. 13. Коэффициент корреляции между фактическим значением поверхностной активности и ее моделью ($r_{0.01} = 0.739$, n = 45).

Т.о. показано, что и в растительном покрове наблюдается цикличность изменения ¹³⁷Cs, что позволяет оценивать ее периодичность с помощью Фурье-анализа.

Взаимосвязь распределения ¹³⁷Cs в моховом и почвенном покрове ЭЛГС

Присутствие ¹³⁷Сs в фотосинтезирующей части мохового покрова указывает на поступление радионуклида в растение из загрязненного субстрата. Коэффициенты перехода ¹³⁷Сs в моховой покров (один килограмм массы) относительно его запаса в слое почвы 0-20 см, рассчитанные по точкам отбора кернов, варьировали значительно: от 0.009 до 0.048 м²/кг. В среднем величина перехода оказалась сопоставимой с полученной ранее для мохового покрова элювиального лесного ландшафта, обследованного в 1994 г. на тестовом участке "Барки-2", также расположенного в зоне

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ¹³⁷Сs

Статистические	Содержание, кБк/кг					
параметры	Все ЭЛГС	Д-21_Ю	Д-21_С	Д-25_Ю	Д-25_С	
Число точек набл.	84	26	16	26	16	
Мин	4.90	10.29	5.90	4.90	7.04	
Макс	56.56	56.56	25.05	22.77	17.69	
Среднее	13.52	17.65	13.98	10.87	10.64	
Ошибка среднего	0.75	1.88	1.10	0.78	0.91	
Ст. отклонение	6.89	9.58	4.42	3.99	3.62	
Коэф. вариации	51.01	54.29	31.61	36.70	34.05	
Медиана	12.62	14.37	13.58	10.55	9.14	

Таблица 4. Сs-137 в моховом покрове ЭЛГС (фотосинтезирующая часть)

Таблица 5. Сs-137 в моховом покрове ЭЛГС (ризоидная часть)

Статистические	Содержание ¹³⁷ Сs в ризоидной части мха, кБк/кг						
параметры	Все ЭЛГС	Д-21_Ю	Д-21_С	Д-25_Ю	Д-25_С		
Число точек набл.	84	26	16	26	16		
Мин	6.06	8.37	6.06	8.20	7.13		
Макс	52.91	52.91	22.76	44.40	24.82		
Среднее	16.88	20.70	15.62	16.15	13.10		
Ошибка среднего	0.95	2.41	1.36	1.30	1.30		
Ст. отклонение	8.75	12.27	5.44	6.61	5.22		
Коэф. вариации	51.84	59.26	34.80	40.95	39.81		
Медиана	15.31	15.81	16.13	15.40	11.97		

Таблица 6. Сs-137 в опаде ЭЛГС

Статистицеские параметры	Содержание ¹³⁷ Сѕ в опаде, кБк/кг						
статисти неские параметры	Все ЭЛГС	Д-21_Ю	Д-21_С	Д-25_Ю	Д-25_С		
Число точек набл.	84	26	16	26	16		
Мин	1.92	1.92	5.35	4.00	3.62		
Макс	25.86	25.86	18.48	22.51	14.27		
Среднее	10.35	10.22	11.57	11.37	7.68		
Ошибка среднего	0.47	0.90	0.92	0.88	0.83		
Ст. отклонение	4.33	4.58	3.70	4.47	3.32		
Коэф. вариации	41.87	44.82	31.93	39.29	43.25		
Медиана	9.74	9.50	12.01	10.68	6.45		

Таблица 7. Оценка длины шага варьирования ¹³⁷Cs в моховом покрове

Параметр	Д-21, <i>n</i> = 60	Д-25, <i>n</i> = 60	Д21_Ю	Д-25_Ю	Д-21_С	Д-25_С
Зеленая часть мха	2.22; 7.50; 15	2.14; 4.28; 6; 8.57; 15	2; 2.16; 3.71; 5.20	2.16; 4.33; 5.20; 6.50	2; 2.66; 5.33	2.66; 5.33
Ризоидная часть мха	2; 3.15; 15	2.06; 4; 5.45; 6.66; 12	2.16; 2.60; 3.25; 3.71	2.60; 3.71; 4.33; 5.20; 6.50	2; 2.28 2.66	2; 2.66; 5.33
Полная проба мха	2.22; 7.50; 15	4.28; 5.45; 6; 6.66; 12	2; 2.16; 3.25; 3.71	2.60; 3.71 4.33; 5.20; 6.50	2.28; 2.66; 5.33	2; 2.66; 5.33



Рис. 13. Распределение содержания ¹³⁷Сѕ в полной пробе мха (фактические данные) и его модель, построеная по 3 основным гармоникам Фурье-анализа, по данным профиля Д-21.



Рис. 14. Соотношение запаса 137 Cs в слое почвы глубиной 2-4 см (кБк/м²) и его перехода в моховой покров (кБк/кг) в точках отбора кернов на ЭЛГС Д-21_Ю и Д-21_С.

отчуждения ЧАЭС (Коробова, 2006), что свидетельствует о постоянстве оборота РН в системе почва-растение на загрязненных территориях на протяжении не менее 25-летнего периода. При этом с ростом запаса ¹³⁷Сs в почвенном слое активность его накопления в моховом покрове ЭЛГС в целом снижалась (рис. 14).

Таблица 8. Коэффициенты перехода ¹³⁷Cs (расчет в 2-х вариантах) и накопления* по ЭЛГС Д25_Ю (отбор проб с площади кольца)

Статистические	Į	Ц25_Ю, <i>n</i> = 2	1
параметры	Кп 1	Кп 2	Кн
МИН	0.04	0.02	0.46
макс	0.41	0.49	2.58
среднее	0.14	0.10	1.32

* Кп 1 — отношение удельной активности ¹³⁷Сs в моховом покрове (зеленая+ризоидная части, Бк/кг) к ¹³⁷Сs почвенного покрова (Бк/м²); Кп 2 — соотношение плотностей загрязнения ¹³⁷Сs (Бк/м²) мохового покрова и слоя почвы 0–2 см; Кн соотношение мохового и почвенного покрова по удельной активности (Бк/кг). При сопоставлении содержания ¹³⁷Cs в воздушно-сухой массе растений и в образцах почвы, отобранных на разных глубинах (по данным кернов), значимая положительная корреляция была получена между ¹³⁷Cs в фотосинтезирующей части мха и в слоях почвы глубиной 8–10 и 10–12 см, т.е. теми, куда проникает наиболее подвижная фракция радионуклида ($r_{0.05} = 0.479$ и 0.592 соответственно, n = 23), что подтверждает вероятность поступление загрязнителя в растение в его наиболее подвижной форме, поскольку в нижние слои поступает растворенная форма.

Поглощение ¹³⁷Cs моховым покровом из почвенного оценивалось также по образцам растений и почв, отобранных кольцом по ЭЛГС Д25_Ю (табл. 8), причем Кп оценен по отношению содержания радиоцезия в растении на единицу его массы к плотности загрязнения радионуклидом. Варьирование Кп и Кн в ЭЛГС Д25_Ю представлено на рис. 15.

Как видно на рис. 15, и эти показатели изменяются в ЭЛГС циклически, но с разной амплитудой и не всегда совпадают по частотам в т. ч. в силу варьирования собственно биомассы. По найденным нами литературным данным коэффициент перехода ¹³⁷Cs в *Pleurozium schreberi*, отобранного на территории Сербии, варьировал в пределах от 0.001 до $0.058 \text{ м}^2/\text{кг}$ (Dołhańczuk-Śródka et al., 2011), что в целом соответствует нашим данным, приведенным в таблице 8. Коэффициент накопления ¹³⁷Сs мхом Pleurozium schreberi по данным тех же авторов также близок к нашим оценкам (от 0.11 до 3.28). По данным других авторов для *Нурпит си*pressiforme, отобранного на территории той же Сербии (Gulan et al., 2020б), оказался выше и изменялся от 0.02-8.50, что выше наших данных, но ниже полученных для того же вида (Dragović et al., 2010) – 1.01–13.1. Повышенное накопление радионуклида в мхе *Hypnum cupressiforme* может быть связано с тем, что данный вид характеризу-



Рис. 15. Коэффициенты перехода и накопления ¹³⁷Сs, вниз по склону ЭЛГС Д25 Ю.

ется высоким влаголюбием и толерантностью к загрязнению.

Расчет коэффициентов корреляции подтвердил связь между Кп1 и Кн2 $r_{0.01} = 0.878$; n = 21. Также были получены значимые коэффициенты корреляции между Кп 1 и 2 и Кн ($r_{0.01} = 0.756$; n = 21и $r_{0.01} = 0.701$; n = 20), что показывает их принципиальную сопоставимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показали, что однонаправленного перемещения, равномерно выпавшего ¹³⁷Cs вниз по склону как в почвенном, так и в моховом покрове ЭЛГС не происходит. Напротив, распределение радиомаркера носит закономерно упорядоченный (циклический) характер.

Проведенный анализ показывает необходимость дальнейших более детальных исследований ЭЛГС, причем техногенные радиоактивные изотопы позволяют исследовать специфику пространственного перераспределения поллютантов в подобных системах именно на высоком уровне детальности.

Изучение закономерностей миграции вещества в ЭЛГС является ключом к оптимизации решения целого ряда практических задач, в частности, задач геохимического мониторинга, прогноза последствий и определения мероприятий по снижению уровня техногенного загрязнения территории и сельскохозяйственной продукции, а также схем применения удобрений в сельском хозяйстве для снижения расходов при их использовании. Поэтому разработанный подход к изучению ЭЛГС и полученные закономерности, на наш взгляд, представляют несомненный интерес.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории биогеохимии окружающей среды к. г.-м. н. В.Ю. Березкину, к. г.-м. н. Л.И. Колмыковой, м. н. с. В.С. Баранчукову за участие в полевых исследованиях в разные годы, а также к. г. н. С.Л. Романову за ценное сотрудничество в изучении структуры полей загрязнения техногенных радионуклидов.

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы госзадания лаборатории биогеохимии окружающей среды. Полевые и лабораторные работы частично поддержаны грантом РФФИ № 19-05-00816.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Де Корт. М., Дюбуа Г., Фридман Ш.Д., Герменчук М.Г., Израэль Ю.А. и др. (1998) Атлас радиоактивного загрязнения Европы цезием после Чернобыльской аварии. Люксембургское бюро для официальных изданий европейских сообществ, 73 с.

Израэль Ю.А. (1998) Атлас радиоактивного загрязнения европейской части России, Белоруссии и Украины. Разработан в Институте глобального климата и экологии Росгидромета РАН под научным руководством академика Ю.А. Израэля. М.: Федеральная служба геодезии и картографирования России, 144 с.

Коробова Е.М. (2006) Закономерности распределения радионуклидов цезия и стронция в почвенно-растительном покрове ландшафтов, загрязненных после аварии на Чернобыльской АЭС. *Геохимия природных и техногенно измененных биогеосистем*. М.: Научный мир, 249-277.

Линник В.Г., Кувылин А.И., Кузьмичев В.Н., Коробова Е.М. (1993) Организация баз данных радиоэкологической информации на территории экспериментального полигона в Брянской области. *Радиация и риск.* **3**, 121-128.

Нифонтова М.Г., 2003 Лихено- и бриоиндикация радиоактивного загрязнения среды. Дис. доктора биологических наук. Пермь: ИЭРЖ УрО РАН, 50 с.

Романов С.Л., Коробова Е.М., Самсонов В.Л. (2011) Опыт применения модернизированного прибора VIOLINIST-III в полевых радиоэкологических ис-

следованиях. Ядерные измерительно-информационные технологии. **3**(39), 56-61.

Aleksiayenak Yu.V., Frontasyeva M.V., Florek M., Sykora I., Holy K., Masarik J., Brestakova L., Jeskovsky M., Steinnes E., Faanhof A., Ramatlhape K.I. (2013) Distributions of ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb in moss collected from Belarus and Slovakia. *J. Environ Radioact.* **117**, 19-24.

Cevik U., Celik N. (2009) Ecological half-life of ¹³⁷Cs in mosses and lichens in the Ordu province, Turkey by Cevik and Celik. *J Environ Radioact.* **100**, 23-28.

Dołhańczuk-Śródka A., Ziembik Z., Wacławek M., Hyšplerová L. (2011) Transfer of cesium-137 from forest soil to moss Pleurozium schreberi. *J. Ecol. Chem. Eng. S.* **18**(4), 509-516.

Dragović S., Mihailović N., Gajić. B. (2010) Quantification of transfer of ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs in mosses of a semi-natural ecosystem. *J. Environ Radioact.* **101**, 159-164.

Florek M., Frontasyeva M., Mankovska B., Oprea K., Pavlov S., Steinnes E., Sykora I. (2001) Air pollution with heavy metals and radionuclides in Slovakia studied be the moss biomonitoring technique. *Ekologia Bratislava*. **22**, 157-162.

Gulan. L., Jakšić. T., Milenkovic B., Stajic J.M., Vasić P., Simić Z., Zlatić N. (2020) Mosses as bioindicators of radionuclide and metal pollution in northern Kosovo and Metohija mountain region. J. Radioanal. Nucl. Chem. **326**, 315-327.

Gulan. L., Jakšić. T., Milenkovic B., Stajić J. (2020) Elemental concentrations and soil-to-moss transfer factors of radionuclides in the environment of North Kosovo and Metohija. *Sci. Bull.* **10**(2), 59-64.

Malikova I.N., Strakhovenko V.D., Shcherbov B.L. (2019) Distribution of radionuclides in moss-lichen cover and needles on the same grounds of landscape-climatic zones of Siberia. *J Environ Radioact.* **198**, 64-78.

Olson K., Gennadiyev A., Golosov V. (2008) Comparison of fly-ash and radio-cesium tracer methods to assess soil erosion and deposition in Illinois Landscapes. *Soil Sci.* **173**(8), 575-586.

Sawidis Th., Heinrich G., Chettri M. (1997) Cesium-137 monitoring using mosses from Macedonia, N. Greece. *Water Air Soil Pollut.* **110**, 171-179.

Sumerling T.J. (1984) The use of mosses as indicators of airborne radionuclides near a major nuclear installation. *Sci. Total Environ.* **35**, 251-265.

Walling D.E., He Q. (1999) Improved models for estimating soil erosion rates from cesium-137 measurements. *J. Environ. Qual.* **28**(2), 611-622.

РАДИАЦИОННАЯ ОЦЕНКА САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ ОЗЕР БАРАБИНСКОЙ НИЗМЕННОСТИ И КУЛУНДИНСКОЙ РАВНИНЫ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

© 2022 г. В. Д. Страховенко^{а, *}, Е. А. Овдина^а, И. Н. Маликова^а, Г. И. Малов^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: strahova@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 17.01.2021 г. После доработки 17.01.2021 г. Принята к публикации 20.03.2021 г.

Исследованы различные компоненты озерных систем, расположенных на юге Западной Сибири в разных ландшафтных зонах на содержание естественных и искусственных радионуклидов в соответствии с требованиями ГОСТа. Целью работы является оценка радиационного состояния сапропелевых озерных отложений Барабинской низменности и Кулундинской равнины с учетом их природных особенностей и степени загрязнения в период ядерных испытаний. Установлено, что значения суммарной эффективной удельной активности (Ас) естественных радионуклидов для всех сапропелевых залежей озер значительно ниже нормы (в соответствии с требованиями ГОСТа). В изученных озерах выявлены горизонты в разрезах сапропелевых залежей с превышением глобального фона запасов ¹³⁷Cs в сапропелевых залежах в 2 раза и выше. Такие озера пространственно тяготеют к площадным следам радиоактивных выпадений от ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне и, несомненно, относятся к озерным системам с первичным загрязнением радиоцезием акватории озера и почв водосбора.

Ключевые слова: сапропель, суммарная эффективная удельная активность, естественные радионуклиды, радиоцезий, малые озера, юг Западной Сибири

DOI: 10.31857/S0016752522080088

введение

Новые данные о глобальном переносе осадочного вещества внесли существенные изменения в устоявшиеся представления о глобальных законах, управляющих биохемогенными и механогенными процессами континентальной седиментации, что, следовательно, требует дополнительных исследований донных отложений озер комплексом современных аналитических методов (Stein, 2008; Wan et al., 2008; Лисицын, 2014 и др.).

Сапропели образуются в анаэробных условиях в результате физико-химических и биологических преобразований гидробионтов при различной степени участия минеральных и органических компонентов, которые активно взаимодействуют друг с другом (Kemp et al., 1999; Курзо и др., 2010; Страховенко и др., 2016 и др.). Вещественный состав сапропелей может иметь серьезные различия в зависимости от его происхождения, органическая часть отличается в первую очередь соотношением биологического вклада различных организмов в формирование отложений (Страховенко и др., 2014; Серебренникова и др., 2017; Таран и др., 2018 и др.). Терригенные частицы, входящие в состав сапропелевых отложений, по своему составу соответствуют, в основном, горным породам водосборных площадей. Исследуемые озера локализованы, в основном, в юго-восточной части Западно-Сибирской платформы, состоящей из двух ярусов: складчатого фундамента и осадочного чехла. Фундамент выполнен смятыми в складки глинистыми сланцами, известняками, песчаниками, среди которых встречаются магматические породы. На дневную поверхность фундамент выходит вблизи Новосибирска, к востоку он перекрыт осадочным чехлом, мощность которого на западной границе территории достигает 3 км. В полном разрезе осадочного чехла чередуются морские и континентальные отложения юры, мела и палеогена. В конце палеогена вся поверхность исследуемой территории испытывает поднятие и освобождается от морских вод. На освободившейся территории формируется речная сеть, происходит размыв и перенос горных пород из прилегающих районов Алтая. Отложения неогена и четвертичного периодов континентальные. Поверхностные отложения исследуемой территории представлены суглинками и глинами, оказываюшими непосредственное влияние на формирование рельефа, почв, растительного покрова. В неоген-четвертичное время равнинные площади испытывают последнее погружение с различной скоростью: Васюганская, Приобская, Кулундинская и Барабинская, что приводит к замкнутости и бессточности последней, достигшей абсолютных отметок на уровне 100-120 м, что на 20 м уступает абсолютным отметкам первых трех равнин. В четвертичное время ледников на данной территории не было, однако в периоды их таяния в соседних горных районах Алтая увеличивалась мощность водных потоков. Усилился вынос обломков горных пород, продуктов их выветривания и их накопление на равнинах (Объяснительная записка..., 1967). То есть терригенные аллювиально-пролювиальные отложения Западно-Сибирской низменности формируются за счет денудации палеозойских формаций Алтае-Саяна и Казахстана, радиогеохимический уровень которых приближается к уровню, характерному в среднем для континентальной коры. Химический состав сапропелевых отложений определяется не только вкладом обломочного материала, а, в основном, биохемогенными процессами, происходящими в толще воды и в первых сантиметрах донного осадка (Newsome et al., 2014; Страховенко и др., 2018 и др.). Еще одним важным источником привноса вещества с окружающих водоразделов, для малых озер Западной Сибири, где почвенный покров развивается на лессовидных суглинках, приобретает ветровая эрозия почв, особенно сильная в периоды пыльных бурь, участившихся после распашки целины (Наливкин, 1969; Гавшин и др., 1999; Шевченко и др., 2012 и др.).

Характеристика вклада биологической составляющей сапропелевых отложений изученных озер дана биологами ИВЭП СО РАН (к. б. н. Н.И. Ермолаева, к. б. н. Е.Ю. Зарубина). В многочисленных публикациях показано, что в большинстве озер продукционные процессы проходили интенсивнее деструкционных, и рассчитана величина поступления в донные отложения органических веществ в результате разложения макрофитов и отмирания зоопланктона. Величина продукции фитопланктона в исследованных озерах изменялась в широких пределах (0.01-1.96 мгО²/л в час). В озерах с макрофитогенным типом сапропелеобразования с высокой годовой продукцией фитоценозов (до 2261 г/м² в год органического вещества) отмечено наибольшее содержание Сорг. Вклад различных групп гидробионтов в формирование донных отложений может значительно различаться, влияя на их химический состав (Зарубина, 2013; Ермолаева и др., 2017; Зарубина и др., 2018; Зарубина, Феттер, 2019; Ермолаева и др., 2019 и др.).

Систематические исследования сапропелей начались в 1916 году по инициативе академиков Н.С. Курнакова и В.И. Вернадского. В 1932 г. создан Сапропелевый институт, выполнен большой объем научно-исследовательских и прикладных работ. В дальнейшем разработка крупных месторождений нефти и газа и производство на их основе продуктов химической переработки приостановили работы по использованию сапропелей и соответственно привели к сокращению исследований. Россия обладает уникальными запасами сапропелевого сырья, которые оцениваются по различным источникам от 38 ло 250 млрл м³ (Штин, 2005), однако их изученность находится на уровне всего 2%. В результате современных технологических решений, позволяющих высокоэффективно использовать сапропели, а также жидкие и твердые продукты их переработки в различных отраслях экономики снова возрос интерес к их использованию, в том числе за счет месторождений Западной Сибири. Важно также, что удаление сапропелей из водоемов способствует улучшению качества воды и условий рыборазведения.

Для использования сапропелей в различных отраслях народного хозяйства они должны соответствовать требованиям различных ГОСТов. По ГОСТу 54000-2010 требуется соответствие сапропелевого сырья радиационно-гигиеническим нормативам по активности естественных и искусственных радионуклидов.

Вследствие проведенных испытаний на Семипалатинском и Новоземельском ядерных полигонах, начиная с 1949 г., а также учитывая аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и на АЭС Фукусима-1 в 2011 г., практически на всей изучаемой территории Западной Сибири встречаются участки. где региональный техногенный радиационный фон превышает глобальный в несколько раз (Израэль, 2000; Сухоруков и др., 2001; Израэль, 2005; Рихванов, 2009 и др.). В качестве индикатора (маркера) радиоактивного загрязнения и уровня радиационного воздействия, как в России, так и за рубежом используется ¹³⁷Cs, техногенный долгоживущий радионуклид с периодом полураспада 30.2 г., образующийся при ядерных взрывах, а также функционирования АЭС, относительно устойчивый (слабо мигрирующий) в почвах и сравнительно легко определяемый существующими аналитическими методами. В России нормируемым показателем загрязнения являются удельная активность (Бк/кг) и плотность выпадения (запас) ¹³⁷Сѕ в почве в мКи/км², характеризующие современное радиационное состояние территории и служащие основой для реконструкции накопленных эффективных доз облучения (сЗв) (Мясников, 2004). Для территории Западной Сибири (степные, лесостепные и предгорные ланд-

шафты) путем экспертной оценки многих архивных, расчетных и экспериментальных (измерения содержаний ¹³⁷Сs в почвах) данных получена величина глобального фона активности ¹³⁷Cs в почвах, равная 50 мКи/км² (1,85 кБк/м²) на 1995 год (Баранов, 1956; Болтнев и др., 1972; Алексахин, 1982; Черняго и др., 2004; Медведев и др., 2005 и др.). Заметим, что в глобальных выпадениях на территории Сибири есть небольшая доля (не более 10%) Чернобыльского радиоцезия, о чем можно судить по соотношению активностей ¹³⁷Сs/¹³⁴Сs (Гавшин и др., 2000; Сухоруков и др., 2001). В более ранних публикациях данные по запасам радиоцезия приводятся во внесистемных единицах активности радиоцезия (Ки), в том числе и в тех, которые активно цитируются в работе, поэтому и в этой статье запасы радиоцезия приведены в мКи/км², для пересчета в кБк/м² следует использовать формулу 1 Ки/км² = 37 кБк/м² (Павлоцкая, 1974; Моисеев, 1975; Израэль, 2000; Михайловская и др., 2015 и др.). В статье 2000 г. и в материалах 2005 г. академик Ю.А. Израэль опубликовал карту запасов ¹³⁷Cs (мКи/км²) в пересчете на 2000 год и показал, что глобальный радиационный мониторинг проведенный в 1990х гг., при помощи аэрогаммаспектральной съемки с практически повсеместным пробоотбором, выявил, что существует широтная зональность в распределении загрязнения ¹³⁷Cs. За счет выполнения большей части ядерных взрывов в северном полушарии и особенностей атмосферной циркуляции, связанной с существенно более медленной скоростью меридионального перемещения по сравнению с широтной, максимальные значения глобального радиационного фона приходятся на широтные пояса $40^{\circ}-50^{\circ}$ и $50^{\circ}-60^{\circ}$ с.ш. (для широтного пояса 50°-60° с.ш. радиационный фон, обусловленный ¹³⁷Cs, варьирует в диапазоне 18-54 мКи/км² (0.4-2.0 кБк/м² в пересчете на 2012 г. (Усачева, 2017)), к северу и югу от них значения уменьшаются (Израэль и др., 2000; Израэль, 2005).

Установлена мозаичность распределения радиоцезия для локальных и региональных атмосферных выпадений, обусловленная как неравномерностью первичных радиоактивных выпадений, так и вторичным перераспределением (Сухоруков и др., 2001; Маликова и др., 2011 и др.)

Целью работы является оценка радиационного состояния сапропелевых озерных отложений Барабинской низменности и Кулундинской равнины юга Западно-Сибирского региона с учетом их природных особенностей и степени загрязнения в период ядерных испытаний. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются сапропелевые залежи малых озер Барабинской низменности и Кулундинской равнины. В Барабинской низменности и Кулундинской равнине насчитывается более 5000 озер общей площадью свыше 8000 км². Преобладают бессточные озера, господствующее положение занимают малые водоемы (97.5%) размером до 2.5 км². Работа базируется на фактическом материале, собранном авторами в сотрудничестве с исследователями Института водных и экологических проблем СО РАН, Института катализа СО РАН, Института почвоведения и агрохимии СО РАН в комплексных экспедициях в период с 2012 по 2019 гг.

Для Барабинской низменности и Кулундинской равнины характерен своеобразный гривный рельеф, генетически связанный с суффозионнодефляционными процессами. Вследствие местного перераспределения влаги и перетока ее с водоразделов грив в межгривные долины (чередование параллельно простирающихся с ЮЗ на СВ удлиненных повышений (грив) и понижений), в понижениях расположены многочисленные озера. Территория сложена лессовыми отложениями от тяжелосуглинистых и глинистых на севере до средне- и легкосуглинистых и супесчаных на юге. Содержание карбонатов составляет от 1 до 15% (Сысо, 2007). Котловины исследуемых озер расположены в пределах современных четвертичных отложений, представленных озерно-аллювиальными суглинками с прослоями песков, аллювиальными песками, озерно-аллювиальными глинами и суглинками (Объяснительная записка..., 1967). Следует отметить, что лессовидные суглинки, которые распространены в Барабе и Кулунде, покрывающие слоем от 0.2 до 1.5 м и более гривообразные и увалообразные возвышения, имеют эоловый генезис. Это является причиной значительного выравнивания гранулометрического и химического составов почвообразующих пород и почв. В формировании озерного сапропеля почвенный покров играет роль источника органоминерального материала и водорастворимых солей, которые попадая вместе с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами в озеро, аккумулируются на его дне. Состав пород и почв определяет наличие большого количества вод содового типа на всей территории. Состав пород и почв водосборных территорий исследуемых озер детально изучен и опубликован в научных статьях А.И. Сысо, А.В. Пузанова с коллегами, (Сысо, 2007; Пузанов и др., 2016; Пузанов и др., 2017 и др.). Для оценки почвенно-геохимических особенностей водосборной площади озер были заложены почвенногеохимические профили, охватывающие основные геоморфологические элементы (пойма, озерная терраса, водораздел озерной котловины), и от-

бор проб почвенных разрезов с определениям почвенных горизонтов выполнен к. б. н. Ю.В. Ермоловым (ИПА СО РАН) и к. б. н. А.В. Салтыковым (ИВЭП СО РАН). Изученные озера Барабинской низменности расположены в основном в лесостепной ландшафтной зоне. Структура почвенного покрова в водосборных бассейнах озер представляет собой концентрическое распределение сменяющих друг друга почвенных типов: болотная \rightarrow лугово-болотная \rightarrow луговая \rightarrow лугово-черноземная \rightarrow \rightarrow чернозем южный или обыкновенный \rightarrow серая лесная. Количество и качество поступающего материала в озеро зависит от содержания в почвенном покрове гумусовых соединений, тонкодисперсных частиц и ионов водорастворимых соединений. Содержание гумусовых соединений в верхней части профиля исследуемых почв колеблется в широких пределах, даже в пределах одного водосборного бассейна, степень их гумусированности меняется от низкой (0.9%) до высокой (8.3%). Изученные почвы имеют высокую водопроницаемость, низкую водоподъемную способность и влагоемкость. По степени засоления в исследуемых водосборных бассейнах все почвы можно разделить на незасоленные (черноземы обыкновенные и южные, луговые дерново-глеевые, лугово-болотные перегнойные, серые лесные типичные), слабозасоленные (лугово-черноземные солонцеватые, болотные перегнойно-глеевые, луговые перегнойные, луговые дерновые) и сильнозасоленные (лугово-болотные перегнойно-глеевые). Кислотно-щелочные условия в почвенном покрове исследуемых водосборных бассейнов изменяются в широком диапазоне значений рН: от слабокислых в верхней части луговых дерновых почв в окрестностях оз. Цыбово до сильнощелочной в нижней части профиля лугово-черноземных солонцеватых почв. Карбонаты встречаются во всех исследуемых почвах, кроме серых лесных типичных в бассейне оз. Большие Кайлы, и приурочены в основном к нижним горизонтам. Почвы водосборных площадей озер Кулундинской равнины типичны для степной ландшафтной зоны: осолоненные, содержащие малое количество органического вещества, имеющие высокую плотность. На изученной территории встречаются такие типы почв, как: солончаки (соровые, луговые, лугово-болотные) и лугово-степные солонцеватые, луговые солончаковатые почвы вблизи озер, подзолы и дерново-подзолы иллювиально-железистые в подзоне ленточных боров, а также темнокаштановые солонцеватые почвы (Пузанов и др., 2016, 2017; Овдина и др., 2016 и др.). Расположение изученных озер в этих районах вынесено на карты- схемы почвенного покрова и породообразующих пород, опубликованных в публикациях (Никольская, 1961; Почвы, 1966; Ильин, Сысо, 2001) (рис. 1). Авторами статьи в более ранних публикациях показано, что содержания естественных радионуклидов в различных типах почв юга западной Сибири в разных ландшафтных зонах близки (Страховенко и др., 2010; Страховенко, 2011; Мельгунов и др., 2011; Malikova, Strakhovenko, 2017).

Ранее авторами детально изучена геохимия сапропелевых отложений (Страховенко и др., 2014; Страховенко и др., 2016; Страховенко и др., 2019 и др.). Установлено, что органическая часть сапропелей отличается соотношением вклада биологических видов организмов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, минеральная составляющая представлена довольно постоянным набором основных минералов: кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, слюды, кальнит. В качестве второстепенных минералов присутствуют: пирит, гидрослюды, хлориты, доломит и акцессорные минералы: ильменит, гематит, циркон, монацит, магнетит, апатит, рутил, титанит и др. Исследования, проводившиеся нами ранее на данных территориях, показали, что содержание Si. входящего в состав кварца и других породообразующих минералов, а также диатомовых створок, остатков макрофитов, могут изменяться в широком диапазоне. Содержания Al, K, Na изменяются пропорционально, что, скорее всего, отражает их единый источник (Страховенко и др., 2014). Скорости осадконакопления в малых сапропелевых озерах различных регионов Сибири, рассчитанные с использованием изотопов ²¹⁰Pb и ¹³⁷Сs, составляют 0.15–0.35 см/г. (Strakhovenko et al., 2017).

С учетом разных подходов к классификации сапропелей (Кордэ, 1969; Лопотко, 1978; Штин, 2005; Курзо и др., 2010 и др.) в данной работе к сапропелевым залежам отнесены органоминеральные донные отложения с зольностью до 85%. Нами на основе минерально-геохимических и биогенетических данных проведена классификация исследованных органоминеральных донных отложений по их составу. По зольности сапропелевые отложения разделены на четыре типа – органогенный с зольностью до 30%; органоминеральный — 30-50%; минерально-органогенный - 50-70%; минерализованный – 70–85%. ДО со значением зольности выше 85% относятся к минеральным илам (Штин, 2005; Курзо и др., 2010 и др.). Авторы статьи все типы сапропелей, кроме органогенного, на основе минералого-геохимических данных по соотношению Si/Ca подразделили еще на три класса: кремниевый (Si > Ca); кальциевый (Ca > Si), смешанный (Si ~ Ca). На основе доминирующего типа продукции они разделены на планктонный, макрофитный и планктоно-макрофитный.

Территория юга Западной Сибири была подвержена влиянию радиоактивных выпадений в период ядерных испытаний на Семипалатинском и Новоземельском полигонах. Карта выхода Се-



Рис. 1. Карты-схемы гранулометрического состава почв и почвообразующих пород Барабинской низменности (Почвы, 1966) (а) и почвенно-географического районирования Кулундинской равнины [Никольская, 1961] (б) с вынесенными точками опробования компонентов озерных систем: (а) 1 – лессовидные тяжелые суглинки и легкие глины пылевато-иловатые; 2 – лессовидные тяжелые суглинки пылеватые и пылевато-иловатые; 3 – лессовидные средние, реже тяжелые суглинки иловато-пылеватые; 4 – тяжелые суглинки, реже глины иловато-пылеватые; 5 – тяжелые суглинки и глины пылевато-иловатые и иловато-песчаные; 6 – тяжелые и средние суглинки песчано-иловатые и иловато-песчаные; 7 – средние суглинки песчанисто-пылеватые и пылевато-песчаные; 8 – средние и легкие суглинки иловато-песчаные и пы левато-песчаные; 9 – легкие суглинки, реже супеси иловато-песчаные; 10 – супеси песчаные; 11 – пески связные; (б) 1 – каштановые почвы; 2 – черноземы южные; 3 – черноземы обыкновенные; 4 – черноземы выщелоченные и серые лесные почвы; 5 – дерново-подзолистые почвы древних боровых террас; 6 – черноземы типичные; 7 – черноземы оподзоленные и темносерые лесные почвы; 8 – слаборазвитые горно-луговые почвы; 9 – черноземы южные предгорных областей.

мипалатинских ядерных следов на территорию Западной Сибири свидетельствует о влиянии на районы Барабы и Кулунды, главным образом, взрывов 1953, 1954 гг. (Селегей, 1997). В Кулунде выпадения из атмосферы суммарной бета-активности за год в 1961—1963 гг. составили 605— 1584 мКи/км² (Робертус, 1993). В настоящее время авторы располагают самой большой базой данных по аналитическим характеристикам сапропелевых залежей Барабинской низменности и Кулундинской равнины, полученными нами в ходе исследований и обобщений литературных данных, опубликованных до 2018 г. Авторами, в составе большой группы ученых ранее проведено

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

опробование почв территорий юга Западной Сибири и построены карты плотности загрязнения радиоцезием почв Барабинской низменности и Кулундинской равнины, опубликованные в серии научных работ (Рихванов, 2009; Маликова, Страховенко, 2011; Мельгунов и др., 2011 и др.). На рис. 2 приведена карта плотности выпадения ¹³⁷Сѕ в почвах на юге Западной Сибири (построена с использованием данных авторов), опубликованная в монографии Л.П. Рихванова (Рихванов, 2009) и пример карты плотности выпадения ¹³⁷Сѕ в сапропелевых отложениях озер Танатарской и Ключевской систем более крупного масштаба, построенных авторами для каждой системы озер



Рис. 2. Карта плотности выпадения ¹³⁷Сs в почвах на юге Западной Сибири (построена с использованием данных авторов) (Рихванов, 2009) (а) и карта плотности выпадения ¹³⁷Сs в донных отложениях озер Танатарской и Ключевской систем (б).

Барабинской низменности и Кулундинской равнины отдельно (рис. 2).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во время полевых работ произведен отбор керна донных отложений, почвенных профилей, проб почвообразующего субстрата, воды и образцов доминирующих видов растений. Отбор проб воды на все анализы производился по стандартным методикам (ГОСТ 31861, 2012). Определены переменные физико-химические параметры вод и донных отложений. Для определения генезиса, формирующегося в разных озерах сапропеля, отобраны пробы первичного сапропелеобразующего материала (фитопланктон, фотосинтетические пигменты, зоопланктон, фитобентос и фитоперифитон, макрофиты, укосы на биомассу, геоботанические описания). Озера значительно различаются по степени и характеру зарастания макрофитами, а также уровню продуктивности водных фитоценозов. Поток автохтонного органического вещества составлял в изученных озерах от 3.2% в гипергалинном озере Малиновом (в

котором основу седиментационного потока составляет аллохтонный галит) до 84.2% (в озерах с автохтонным типом накопления вещества, Барчин, Качкульня и др.) от общей массы седиментационного потока. Максимальные значения продукции и деструкции наблюдались в озерах, где отмечалось массовое развитие сине-зеленых водорослей. На определения гамма спектрометрическим методом отбирались основные продуценты органического вещества для каждого озера. Например, для озер с массивно-зарослевым типом зарастания макрофитами, отбиралась доминирующая погруженная растительность (роголистник погруженный, телорез, харовая водоросль, либо полупогруженная растительность (тростник южный). В озерах бордюрного типа зарастания анализировалась доминирующая жесткая воздушно-водная растительность. Во многих озерах анализировались несколько проб доминирующей биомассы, в дальнейшем при различных расчетах использовалось арифметическое среднее по этим пробам.

Отбор почвенных проб осуществлялся металлическим кольцом на глубину почвенного разреза. Опробование почв проводилось послойно заточенным металлическим кольцом (диаметр (82 мм) и высота (50 мм)). Для каждого конкретного почвенного разреза использовалась схема непрерывного опробования кольцом верхних 30 см, а далее по генетическим горизонтам. Это позволяло определять активность радиоцезия послойно, что особенно важно для выделения дернового горизонта и верхней части гумусо-аккумулятивного горизонта А, которые депонируют наибольшее его количество. Полученные значения удельной активности радиоцезия в Бк/кг затем пересчитывались на плотность загрязнения (мКи/км²) (Маликова, Страховенко, 2011).

Мошность отложений сапропеля определялась непосредственным зондированием (эхолотом). При помощи цилиндрического пробоотборника с вакуумным затвором конструкции НПО "Тайфун", Россия (диаметр 82 мм, длина 120 см), отбирались керны донных отложений с катамарана. Керн донных отложений опробовался послойно с шагом от 5 см до 25 см, в зависимости от его состава, с отбором проб минерального ила котловины озера. По всем пробам выполнены общетехнические анализы (влажность, зольность, состав неорганической и органической частей сапропеля). Изучение морфологии, фазового состава образцов донных отложений различных классов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3 (Tescan, Чехия), снабженного энергетическим спектрометром "OXFORD XMAX 450+" (Oxford Instruments, Великобритания).

Естественные радионуклиды и радиоцезий определялись гамма-спектрометрическим методом на гамма-спектрометрах с колодезными сцинтилляционными кристаллами NaI(Tl) размерами 200 × 200 и 150 × 150 мм. Вес анализируемых образцов варьировал от 100 до 450 г. Чувствительность (предел обнаружения) при массовом анализе оценивается величиной порядка 1-3 Бк/кг. Точность и воспроизводимость анализов определялись с использованием эталонных образцов SA-1, SI-1 и байкальского ила БСИЛТ (7126-94). Правильность определения естественных радионуклидов оценивалась в сравнении с данными для стандартных образцов МАГАТЭ. Лаборатория ранее успешно принимала участие в их сертификации. Параллельные образцы почв и донных отложений использовались для оценки воспроизводимости: каждый 10-й образец дублировался и анализировался в строгом соответствии с методикой. По данным статистической обработки 70 проб донных отложений с содержанием органического вещества от 75 до 25%, проанализированных двумя и более методами, отклонение по величине активности ²²⁶Ra составило не более 15%, тория и калия — 10%. Подробное описание метода анализа приводится в работах (Gavshin et al., 2004;

Мельгунов и др., 2011; Malikova, Strakhovenko, 2017).

Чтобы оценить соответствие сапропелей радиационно-гигиеническим нормативам, вычисляется суммарная эффективная удельная активность (Ac) от естественных радионуклидов по формуле (с учетом коэффициентов): Ac = A_{Ra} + + 1.31 A_{Th} + 0.085 A_{K}^{1} , где A_{Ra} , A_{Th} , A_{K}^{1} – удельные активности соответствующих радионуклидов. Норма значений Ac для естественных радионуклидов составляет не более 300 Бк/кг, а для техногенных – не более 1 относительной единицы, которая составляет величину глобального фона (ГОСТ Р 54519, 2011).

Анализы выполнены научными сотрудниками аналитического центра ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Данные по удельной активности радиоцезия пересчитаны с учетом радиоактивного распада на 2010 год и введены в базу данных. Статистическая обработка данных анализов, включающая оценку параметров распределения радионуклидов в почвах. сапропелевых залежах, биоте, проверку гипотез о виде распределения, оценку корреляций, производилась при помощи программного продукта Статистика (Statistica 8), а также средствами MS Excel. Для наглядности компоновки полученных аналитических данных по всему массиву содержаний элементов в донных отложениях, и почве применен кластерный анализ (Михайльчук и др., 2006). Для расчета использовалась матрица $m \times n$ (*n* – пробы донных осадков, биоты или почв; *m* – количество факторов или переменных (Ca, Mg, Na, Al, Fe, Si, U(Ra), Th, K). Число переменных в решениях изменялось с целью обнаружения устойчивых связей между переменными и получения устойчивых групп озер. Расчет производен для R-анализа – факторы (химические элементы). В R-анализе метрикой является коэффициент корреляции. Решения оформлены в виде дендрограмм корреляционных связей химических элементов в заданной совокупности объектов. Для исследуемых озер с помощью программных пакетов QGIS и ArcGIS построены модели послойного площадного распределения запасов ¹³⁷Сѕ мКи/км² и суммарной эффективной удельной активности (А_с) естественных радионуклидов в сапропелях, почвах водосборных площадей для различных озерных систем разных районов Барабинской низменности и Кулундинской равнины. Пример приведен на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные новые материалы в совокупности с предыдущим массивом данных по почвенным профилям, и новые данные по сапропелевым отложениям, биомассе из водной толщи озер Бара-

СТРАХОВЕНКО и др.

Таблица 1. Статистические параметры геохимических данных по удельной активности естественных радионуклидов и ¹³⁷Cs (Бк/кг) различных компонентах озерных систем Барабинской низменности (52 озера) и Кулундинской равнины (41 озеро)

Переменные	Среднее	Минимальное значение	Максимальное значение	Стандартное отклонение	Асимметрия	Эксцесс
		Почва (213	7 проб)			
Удельная активность Ra	29	1	112	11	0.7	1.0
Удельная активность Th	19	1	59	22	2.4	5.9
Удельная активность К	438	10	751	146	0.6	1.6
Суммарная эффективная удельная активность	89	3	234	37	1.2	3.3
Удельная активность ¹³⁷ Сs	20	0	198	42	2.9	8.4
		Биота (112	2 проб)		1	
Удельная активность Ra	32	1	156	28	2.0	5.2
Удельная активность Th	12	1	152	18	5.0	35.4
Удельная активность К	470	10	1720	432	1.0	0.1
Суммарная эффективная удельная активность	90	2	264	62	1.2	0.8
Удельная активность ¹³⁷ Сs	3	0	24	6	2.1	4.0
	Сапро	пелевые отлож	кения (3956 проб	5)	1	I
Удельная активность Ra	26	1	143	16	1.8	7.0
Удельная активность Th	15	1	58	10	0.7	0.2
Удельная активность К	248	10	870	176	0.4	0.4
Суммарная эффективная удельная активность	66	3	187	33	0.5	0.5
Удельная активность ¹³⁷ Сs	12	0	342	31	4.8	30.4

бинской низменности и Кулундинской равнины показали, что, несмотря на весьма значительную вариацию содержаний урана (по радию), тория и калия в выборках, изменение средних значений по почвенным разрезам и колонкам донных отложений невелико (табл. 1). Этот факт, очевидно, свидетельствует об однородности их содержаний в почвообразующем субстрате, являющимся источником их поставки сначала в почвы, а далее в сапропелевые отложения. На самой ранней стадии формирования озер донные отложения формируются на своем минеральном субстрате. В этот период времени, когда еще не сформирован рельеф, происходят активные процессы выработки рельефа водосборной площади. В малых озерах Сибири данный слой залегает в самом низу колонок донных отложений, имеет незначительную мощность в основном это 2-6 см, при общей мощности осадков от 3 до 29 м. Со временем система уравновешивается и основная масса образования осадкообразующего материала связана с процессами переноса осадочного материала с водосборного бассейна в озера текучими водами и воздушными потоками (аллохтонное вещество), а также с образованием аутигенного органического и минерального вещества в результате жизнедеятельности гидробионтов (автохтонное вещество). В изученных почвенных разрезах содержания естественных радионуклидов соответствуют их значениям в лессовидных суглинках. Проведена статистическая обработка геохимических данных по содержанию естественных радионуклидов и ¹³⁷Cs в почвах, сапропелевых отложениях и биоте. Результаты показывают, что для всех радионуклидов характерно нормальное или логнормальное распределение (рис. 3). Логнормальное распределение свидетельствует о небольшом вкладе образцов с повышенным радиационным фоном.

Содержания Th и K в сапропелевых залежах озер, в целом, соответствуют данным по почвам водосборных площадей и в основном ниже, чем в почвах. Содержания урана в донных осадках всех изученных озер ниже или равны содержаниям в почвах водосборных площадей этих озер, за редким исключением некоторых озер степной и таежной зоны. Исключения составляют некоторые содовые озера с высоким pH вод (более 9), в которых происходит увеличение содержаний урана в сапропелевых залежах. Обеднение калием сапропелевых залежей, скорее всего, связано с выщела-



Рис. 3. Гистограммы распределения значений суммарной эффективной удельной активность (A_c) (Бк/кг) от естественных радионуклидов (а, б, в) и ¹³⁷Cs (г, д, е) в почвах, сапропелях и биоте.

чиванием его из минералов и отмирающего органического вещества в толще осадка.

Проведенный кластерный анализ по содержаниям макроэлементов и радионуклидов в образцах почв и сапропелевых отложений показал, что наиболее сильные положительные корреляционные связи с Al имеют Si, Th, K, Na, тесно связанные со многими микроэлементами, которые представляют, главным образом, минералы обломочной части донных отложений – кварц, полевые шпаты, слюды, темноцветные силикаты и алюмосиликаты (рис. 4). У U(Ra) корреляционные связи с этими элементами (в том числе и с торием) отсутствуют. Так как воды исследуемых территорий в основном щелочные, то такие физико-химические свойства воды благоприятствуют высокой подвижности урана в виде уранил-карбонатных соединений Na (Евсеева, Перельман, 1962 и др.). В восстановительной обстановке в озерах с застойным гидродинамическим режимом происходит восстановление урана, ранее сорбированного коллоидными частицами (Титаева, 2005).

Определение содержаний урана, тория и калия в компонентах изученных малых озер позволяет сравнить вклады удельной активности естественных радионуклидов в разных ландшафтных зонах юга Западной Сибири, а также их суммарные удельные активности (рис. 5). Значения Ас почв единичных случаях превышение 300 Бк/кг не выявлено. Полученные величины по почвам согласуются с литературными данными по естественной радиоактивности геологических пород (Титаева, 2000; Рихванов, 2009). В донных отложениях всех изученных малых озер суммарная эффективная удельная активность естественных радионуклидов (Ас) ниже чем в почвах водосборных площадей и не превышает норму 300 Бк/кг, указанную в ГОСТе (ГОСТ Р 54519, 2011). Обращает внимание, что Ас сапропелевой залежи в основном слабо наследует радиогеохимические особенности водосбора, т.е. почвообразующих пород. Это связано со значительным вкладом в величину Ас биоты, который меняется в очень широком диапазоне в пределах одного озера (видовая зависимость) и между озерами, в пределах одной ландшафтной зоны, и между ландшафтными зонами. Это связано с большим вкладом калия в суммарную удельную активность, и присутствующего в значительных количествах в биомассе. Соотношение между весовыми содержаниями урана, тория и калия и их удельной активностью приведено в работе Л.П. Рихванова (Рихванов, 2009).

биоты варьируют в широких пределах, но даже в

Чтобы дать полную оценку радиационного состояния изученных сапропелевых залежей для возможного их промышленного освоения, полу-

СТРАХОВЕНКО и др.



Рис. 4. Дендрограммы корреляционных связей химических элементов (кластер-анализа R-типа), где использованы аналитические данные по содержаниям макро- и микроэлементов (Si, Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Ti, P, Mn, Sr, Ba, Pb, Cd, V, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Hg, U, Th) в разных классах сапропелевых отложений (a) – кремниевого, (б) – кальциевого, (в) – смешанного.

ченные результаты систематизированы по соотношению зольности осадка и величины суммарной эффективной удельной активности (Ас) естественных радионуклидов в разных водоемах озерных систем, локализованных в разных ландшафтах (рис. 6). Зависимости величины Ас от зольности осадка не выявлено, то есть еще раз подтверждается значительное влияние биогеохимических процессов, происходящих в толще воды на формирование химического состава сапропелевой залежи. Детальное исследование зависимости Ас от минерального состава образцов сапропелей различных классов показало следующее. Как и следовало ожидать, минимальные величины Ас установлены для карбонатных сапропелей, так как кальцит и доломит практически не сорбируют и не содержат примеси микроэлементов, за некоторым исключением (Sr, Mn, Ba). Наличие слюд или калиевого полевого шпата в значительных количествах в сапропелевых отложениях наоборот приводит к увеличению величин Ас, из-за присутствия значительного количества калия в составе минералов терригенной фракции. Пониженные содержания тория, урана, калия в сапропелевых отложениях озер во всех ландшафтных зонах, а следовательно, и Ас, также свя-



Рис. 5. Суммарная эффективная удельная активность естественных радионуклидов (Ас Бк/кг) в почвах, биоте и донных отложениях озер (на сухую массу), локализованных в различных ландшафтах Барабинской низменности и Кулундинской равнины. По оси *X* расположены названия озер.



Рис. 6. Суммарная эффективная удельная активность естественных радионуклидов (Ас) (Бк/кг) (на сухую массу) и зольность сапропелевой залежи в озерах Барабинской низменности и Кулундинской равнины. Среди озер овалом выделены озера с высоким содержанием Са в сапропелевой залежи.

зано с разубоживанием исследуемых осадков кремнеземом (кварцевым песком эолового генезиса). Следует обратить внимание, что наличие бордюрного типа зарастания исследованных водоемов макрофитами, часто препятствует поступлению минералов эолового генезиса в сапропелевую залежь. Установленная ранее авторами идентичность микроэлементного состава озерных илов и почв степного ландшафта малых озер позволяет предполагать, что основными источ-



Рис. 7. Вертикальное распределение удельной активности ¹³⁷Cs (Бк/кг) в профилях сапропелевых отложений озер Барабинской низменности (а) и Кулундинской равнины (б) с разным химическим составом с неоднородным накоплением радиоцезия. Тип маркера обозначает класс сапропелевой залежи: квадрат – кальциевый (Ca > Si); круг – кремниевый (Si > Ca); треугольник – смешанный (Si ~ Ca).

никами вещества озерных осадков являлись почвенные частицы, развитые на лессовидных суглинках, а основным транспортирующим агентом были временные потоки снеготалых и дождевых вод и ветровые эоловые поступления, часто связанные с пыльными бурями, широко развитыми на юге Западной Сибири и (Гавшин и др., 1999; Страховенко, 2011 и др.).

В озерах с открытыми берегами (например: Желтырь, Шуба, Жилое К), высокие значения Ас связаны именно с присутствием большого количества мусковита в осадке, хотя в суглинках на берегу озер мусковит выявлен в следовых количествах. Мусковит, как любой минерал слюд, имеет пластинчатые агрегаты, представленные тонкими листочками и пластинками, которые легко переносятся ветрами на значительные расстояния. Поэтому в озерах с открытыми берегами пластинки мусковита могут быть привнесены с территорий, не относящихся к водосбору.

Обращают внимание наличие высоких значений активности радиоцезия в почвах и сапропелевых отложениях, иногда значительно превышающие фоновые. Отдельные районы Барабы и Кулунды, как и вся территория Западной Сибири, подвергались радиоактивным выпадениям и до настоящего времени почвы и донные осадки загрязнены радиоцезием. На основе имеющейся базы данных по активности ¹³⁷Cs, пересчитанных на 2010 г., с помощью программных пакетов QGIS и ArcView были построены детализированные модели площадного распределения запасов ¹³⁷Cs мKи/км² озерных систем разных районов Барабинской низменности и Кулундинской равнины и почв их водосборных площадей. Этот материал в основном соответствует ранее построенным картам, например, карте запасов радиоцезия в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте почв Новосибирской области и Алтайского края (Ад) (Маликова и др., 2005; Маликова, Страховенко, 2011 и др.).

По характеру вертикального распределения ¹³⁷Сѕ в профиле сапропелевых залежей изученные озерные системы можно разделить на два основных типа. К первому типу распределения ¹³⁷Сs в сапропелевых залежах могут быть отнесены озера, где отчетливо наблюдаются один или два пика активности ¹³⁷Cs на разной глубине донной залежи, а вверх и вниз по разрезу происходит затухание удельной активности радиоизотопа (рис. 7). Аномальные содержания ¹³⁷Сs в глубинных интервалах являются свидетельством первоначального загрязнения осадков от ядерных взрывов, начиная с 1949 г. Их можно связать со временем прохождения радиоактивных облаков и выпадением радиоактивных осадков на озерные системы. Такие озера пространственно тяготеют к площадным следам радиоактивных выпадений и, несомненно, относятся к озерным системам с первичным загрязнением акватории озера (Селе-



Рис. 8. Вертикальное распределение удельной активности 137 Cs (Бк/кг) в профилях сапропелевых отложений озер Барабинской низменности (а) и Кулундинской равнины (б) с разным химическим составом с постепенным накоплением радиоцезия к верхним интервалам, начиная с глубины 40–50 см. Тип маркера обозначает класс сапропелевой залежи: квадрат – кальциевый (Ca > Si); круг – кремниевый (Si > Ca); треугольник – смешанный (Si ~ Ca).

гей, 1997; Рихванов, 2009). Сапропелевые залежи в таких озерах отличаются повышенной активностью радиоцезия, превышающей в 2 и более раз глобальный фон (34 мКи/км² на 2010 г.). Плотность глобальных выпадений ¹³⁷Сs в средних широтах Сибири по разным оценкам (в том числе и авторов этой статьи) в пересчете на 2010 г. составляет от 34 до 53 мКи/км² (0.9–1.5 кБк/м²) (Черняга и др., 2012 и др.).

Особенность второго типа заключается в том, что радиоцезием обогащены верхние горизонты с постепенным убыванием его активности к нижним интервалам до глубин 40-50 см и выходом на "ноль" (рис. 8). Ниже уровня 40-50 см в иловых залежах ¹³⁷Сѕ не обнаружен. В наших более ранних исследованиях показано, что глубины около 40-50 см, согласно графикам распределения ²¹⁰ Pb, соответствуют началу ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне (Страховенко и др., 2010; Strakhovenko et al., 2017 и др.). Подобный характер распределения отмечается в значительной части изученных озер. Такое распределение вероятнее всего объясняется тем, что идет постоянное перераспределение радионуклидов на границе вода-дно, которое сопровождается поступлением ¹³⁷Cs с площадей водосбора в озеро с почвенными частицами: основная масса ¹³⁷Сs сконцентрирована в верхнем дерновом слое почв даже в современное время, и при его разрушении радионуклид выносится (табл. 2). Только на про-

тяжении последних 20 лет происходит выравнивание и даже уменьшение поступления ¹³⁷Cs в донный осадок относительно предыдущих десятилетий. Уменьшение значений активности ¹³⁷Сs самого верхнего горизонта связано с начавшимся падением содержаний радиоизотопа в дерновом горизонте почв вследствие его естественного распада. То есть, данный тип распределения связан со вторичным перераспределением запасов "задержанного" почвенного ¹³⁷Сs между компонентами озерной системы и постепенной его аккумуляцией в осадке. Кроме того, на границе вода-дно идет постоянное перераспределение радиоцезия между осаждающимися на дно остатками отмирающей биомассы и новым накоплением радионуклидов укореняющимися водными растениями и бентосом. Если почвы постепенно освобождаются от техногенных радионуклидов в результате химических и физических воздействий, то озера служат их накопителем, то есть, на первичное радиоактивное загрязнение озера накладываются вторичные процессы.

Для большей части сапропелевых залежей изученных озер, независимо от их химического состава, уровни загрязнения ¹³⁷Cs соответствуют уровню глобального фона. Очевидно, именно неоднородность распределения радиоцезия в почвах и донных отложениях, связанная с неравномерность выпадения атмосферных осадков в периоды ядерных испытаний, что является основной причи-

СТРАХОВЕНКО и др.

8	0	0

Го	ризонт	Глубина залегания	¹³⁷ Cs, Бк/кг	Горизонт	Глубина залегания	¹³⁷ Cs, Бк/кг
	Бараби	нская низменность озе	ро Жилое	Кулундинская равнина озеро Демкино		
	τ	Іернозем обыкновенн	ный	Дерново-	подзол иллювиально	-железистый
A		0-5 см	54	0	0-2 см	43
A		5—10 см	31	A ₁	2-/ CM	27
A		10-16	9	A_1	7—12см	12
AB		16—31 см	0	A ₁	12—17 см	2
В		31—54 см	0	A_1A_2	17—27 см	0
BC		>54 см	0	A_2B_1	27—35 см	0
	Лугово-ч	ерноземная солонце	ватая почва	B ₁	35—75 см	0
A _π		0-6 см	36	B ₂	75—104 см	0
A		6—18 см	12	B ₃	>104 см	0
В		18—40 см	0	-	Луговая солончакова	тая
BC		>40 см	0	S ₁	0-5 см	54
	Болот	ная перегнойно-глеев	вая почва	S ₁	5—8 см	32
A _π		0-5 см	89	A	8-13	11
A _π		5—10 см	36	Anorp	13-18	0
A _n		10—15 см	12	Anorp	18—20 см	0
A _n		15—20см	0	AS ₂	20—35 см	0
C		20—24 см	0	Sa	35—50 см	0
Č		>24 CM	ů 0	\mathbf{S}_{2}	>50 cm	Ő
C		Οροπο Πειδοφο	v	53		0
		Луговая дерновая поч	IBA		Солончак соровый	Á
A _z		0—5 см	49	S ₁	0-5	24
A		5—10 см	15	\mathbf{S}_{2}^{-1}	5—10 см	13
A		10—15 см	4	$\tilde{\mathbf{S}}_{2}$	10—15 см	4
A		15-22 cm	0	S ₂	15—20 см	0
		22 - 37 cm	0	S.	20-36	Ő
C		>37 cm	0	S	20-30 36 47	0
C			0	54	47 50	0
	Ca		TOUDO	5455 S	47-39 >50 out	0
•	Ce	рая лесная типичная	почва	3 ₅	739 CM	0
A		0-3 CM	22	Париоро	Озеро иодное	<u>жалариотн</u> й
A		10-15 cm	$\frac{11}{2}$	Дерново-	подзол иллювиально 1 0—5	-железистый
Δ		15-22 cm	0	Δ	5-10	7
AR		$\frac{13}{22} \frac{22}{44} \text{ cm}$	0		10 15	2
R R		44 - 74 cm	0		15 21	2
		~74 cM	0		13-21 21 60	0
ЪС			0	A_1A_2	21-00	0
	C	Озеро Большие Каил	Ы	$A_2 D_1$	00-82	0
•	Ce	рая лесная типичная	1104Ва	D	(~82 CM	0
A		0-5 cm	38 21	Питор	Озеро красновишнее	soe
ΔR		3-10 10-15	21		0-степная солонцева	тая почва 21
AR		15 20 cm	0	A'	5 10 cm	21 1
		13-20 CM	0	A'	J-10 CM	4
AD D		20-31	0	A′	10-13 CM	0
В		>31 CM	0	A′	15-20 CM	0
		Луговая дерновая поч	іва	A ^{//}	20-25	0
Ад		0—17 см	31	AB	25-30	0
A		17—40 см	0	B ₁	30-35	0
С		>40 см	0	B ₁	35-40	0
		Озеро Песчаное		AB _r	40-58	0
		Луговая дерновая поч	іва	BC	58-76	0
Aд		0—5 см	42	С	>76 см	0
Aд		0-10 см	23		Солончак соровый	À
Α		10—15 см	11	S ₁	0-5 см	24
Α		15—20 см	3	S ₁	5-10 см	15
AB		20-30 см	0	S ₁	10-15 см	4
AB		30—59 см	0	S_2	15—20 см	0
С		59—78 см	0	S_3	21-26	0
С		>78 см	0	S_4	26-50	0

Таблица 2. Морфологическое строение и вертикальное распределение удельной активности ¹³⁷Cs (Бк/кг) в генетических горизонтах почв, обследованных на водосборной площади озер

ной того, что не отмечается зависимости активности ¹³⁷Cs в сапропелевых залежах озер от локализации их в разных ландшафтных зонах. Влияние локальных ландшафтных обстановок сказывается на протекании эрозионно-аккумулятивных процессов и литохимической миграции. Известны факты, показывающие, что из верхних горизонтов почвенных разрезов наблюдается миграция радиоцезия на глубину, но это не обнаруживается в изученных нами почвенных профилях (табл. 2) (Израэль, 2005; Рихванов, 2009 и др.).

Распределение естественных радионуклидов в сапропелевых залежах по всей глубине керна практически однородно на протяжении исследуемого временного интервала, и в отличие от почвенных профилей зависят, главным образом, не только от состава почвообразующих пород (Malikova, Strakhovenko, 2017; Strakhovenko et al., 2017), но и состава биомассы органической части осадка.

В отдельных озерах установлена роль тростниковых бордюров как геохимического барьера, за который, по-видимому, не переносятся почвенные частицы, сносимые с берегов (Ovdina et al., 2019). На тростниковых бордюрах происходит частичная сорбция растворенных форм урана, калия и радиоцезия и накопление их в корневых частях кочек (корневой системы рогоза и тростника).

Согласно полученным данным не обнаружены существенные различия как по типам сапропеля, так и по классам в накоплении и распределении в их кернах радиоцезия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В донных отложениях изученных малых озер суммарная эффективная удельная активность (Ac) не превышает санитарную норму 300 Бк/кг, указанную в ГОСТе (ГОСТ, 2011). Основными факторами, определяющими величину Ac сапропелевой залежи отдельно взятого озера, являются: минеральный состав осадка, зависящий от биохемогенных процессов, происходящих в толще воды и в верхнем слое донного осадка; радиогеохимические особенности почв водосбора, а, следовательно, и вмещающих пород областей формирования озер; наличие бордюрного типа зарастания исследованных водоемов макрофитами, препятствующего поступлению эоловой составляющей терригенной фракции пылевых бурь.

В некоторых изученных озерах установлены горизонты в разрезах сапропелевых залежей с превышением глобального фона (32 мКи/км² на 2010 г.) запасов ¹³⁷Сs в 2 раза и выше. Данные озера пространственно тяготеют к площадным следам радиоактивных выпадений от ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне и, несомненно, относятся к озерным системам с первичным

ГЕОХИМИЯ том 67 № 8 2022

загрязнением акватории озера и почв водосбора. Если почвы постепенно освобождаются от техногенных радионуклидов в результате радиоактивного распада, то озера служат их накопителем, поскольку на первичное радиоактивное загрязнение в них накладываются вторичные процессы сноса с водосбора. Аномальные (пиковые) содержания ¹³⁷Cs на определенных глубинных интервалах являются свидетельством первоначального загрязнения осадков от ядерных взрывов, начиная с 1949 г.

Согласно ст. 19 Федерального закона "Об охране окружающей среды" от 10.01.2002 № 7-ФЗ, которая нормирует не только качество окружающей среды, но и определяет нормативы допустимого воздействия на окружающую среду при ведении хозяйственной и иной деятельности, гарантируюшие обеспечение экологической безопасности, отдельные горизонты в разрезах части изученных сапропелевых залежей не могут использоваться напрямую из-за загрязнения их техногенным ралиоцезием. Нужно решить вопрос разубоживания данных горизонтов сапропелевых отложений материалом с невысокой активностью радиоцезия (песок, супесь и т.д.) или полную утилизацию этих слоев сапропеля с высокой активностью радиоцезия, который обычно не превышает по мощности 10 см и составляет не более 1% от мощности всей залежи.

В случае изъятия сапропелей со дна озера дополнительно решаются экологические проблемы озера: устраняется заиление водоема, что резко снижает внутреннюю эвтрофирующую нагрузку и обеспечивает устойчивое функционирование естественной экологической системы, предотвращает деградацию озера. Научно обоснованное извлечение сапропелевых отложений со дна озер необходимо для рационального использования природных ресурсов и будет способствовать поддержанию природного баланса озерных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексахин Р.М. (1982) Ядерная энергия и биосфера. М.: Энергоиздат, 216.

Баранов В.И. (1956) Радиометрия. М.: Изд-во АН СССЗ, 343 с.

Болтнева Л.И., Израэль Ю.А., Ионов В.А., Назаров И.М. (1977) Глобальное загрязнение ¹³⁷Сs и ⁹⁰Sr и дозы внешнего облучения на территории СССР. *Атомная* энереия. **42**(5), 355-360.

Бочаров М.В., Лоборев В.М., Матвейчук И.П., Судаков В.В. (1993) Глобальное радиоактивное загрязнение природной среды Северного полушария и вклад в него советских ядерных испытаний. *Атомная энергия*. **78**(1), 50-53.

Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Маликова И.Н. (1993) Распределение радионуклидов на территории Алтайского края. Ядерные испытания, окружающая среда и здоровье населения Алтайского края. Материалы научных исследований. Барнаул. I(1), 34-72.

Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Пархоменко В.С., Маликова И.Н., Мельгунов М.С. (2000) Следы Чернобыльской аварии в Западной Сибири. "Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях". Труды международной конференции, Москва 24—26 апреля 2000, т. 1. Санкт-Петербург, Гидрометеоиздат, 178-182.

Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Мельгунов М.С., Бобров В.А., Цибульчик В.М. (1999) ¹³⁷Сs и ²¹⁰Pb в озерных отложениях степного Алтая как показатели динамики антропогенных изменений геохимического фона на протяжении XX в. *Геология и геофизика.* **40**(9), 1331-1341.

ГОСТ 31861 (2012) Вода. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт.

ГОСТ Р 54519. (2011) Удобрения органические. Методы отбора проб. Национальный стандарт РФ.

Евсеева Л.С., Перельман А.И. (1962) Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Госатомиздат, 239 с.

Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Страховенко В.Д., Романов Р.Е., Пузанов А.В., Овдина Е.А. (2017) Оценка влияния абиотических факторов на продукцию экосистем малых озер юга Западной Сибири. Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием. Барнаул, 78-83.

Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Кириллов В.В., Безматерных Д.М., Митрофанова Е.Ю., Вдовина О.Н., Винокурова Г.В., Долматова Л.А., Соколова М.И. (2019) Факторные характеристик гидробиоценозов озер сухо-степной подзоны Обь-Иртышского междуречья. Чтения памяти В.Я. Леванидова. № 8, 46-55.

Израэль Ю.А., Квасникова Е.В., Назаров И.М., Стукин Е.Д. (2000) Радиоактивное загрязнение цезием-137 территории России на рубеже веков. *Метеорология и гидрология*. 4, 20-31.

Израэль Ю.А. (2005) Антропогенное радиоактивное загрязнение планеты Земля Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: Материалы международной конференции. М.: Изд-во Гидромет, 13-24.

Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.

Зарубина Е.Ю., Соколова М.И. (2019) Роль зональных факторов в формировании продуктивности малых озер юга Обь-Иртышского междуречья. Озера Евразии: проблемы и пути их решения. Матер. межд. конф. Казань: Изд-во АН РТ, Ч. 1, 80-84.

Зарубина Е.Ю., Феттер Г.В. (2019) Процессы продукции и деструкции органического вещества в горных озерах Русского Алтая. XII Съезд Гидробиологического общества при РАН: тезисы докладов, г. Петрозаводск, 16 сентября—20 сентября 2019 г. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 165-166.

Зарубина Е.Ю. (2013) Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 г. Е.Ю. Зарубина. Мир науки, культуры, и образования. **5**(42), 441-444.

Зарубина Е.Ю., Ермолаева Н.И., Страховенко В.Д., Овдина Е.А, Романов Р.Е., Таран О.П. (2018) Связь химического состава сапропелей с продуктивностью планктона и макрофитов в озерах юга Западной Сибири. Водные ресурсы России: современное состояние и управление: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, г. Сочи, 08–14 октября 2018 г. – В 2-Х-ТОМаХ. Том *I*. Новочеркасск: Лик, 333-339.

Классификация почв России (1997). Составители: Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 235 с.

Кордэ Н.В. (1969) Биостратиграфия и типология русских сапропелей. М.: Изд-во АН СССР, 219 с.

Курзо Б.В., Гайдукевич О.М., Кузьмицкий М.В. (2010) Совершенствование методологии разведки сапропелевых месторождений, технологий добычи и переработки сапропелевого сырья для повышения эффективности его использования. *Новости науки и технолоеий.* **16**(3), 16-26.

Лисицын А.П. (2014) Мировой океан. Т. II. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли. Под ред. Л.И. Лобковского, Р.И. Нигматулина. М.: Науч. мир, 331-571.

Лопотко М.З. (1978) Озера и сапропель. Минск, 88 с.

Лопотко М.З., Евдокимова Г.А., Букач О.М. (1986) Методические указания по поискам и разведке озерных месторождений сапропелей БССР. Минск: Наука и техника, 115 с.

Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Сухоруков Ф.В., Девятова А.Ю. (2005) Экологическое состояние почв Алтайского края: загрязнение радиоцезием. *Сибирский Экологический журн.* **12**(6), 985-998.

Маликова И.Н., Страховенко В.Д. (2011) Уран, торий и Th/U отношение в почвах юга Западной Сибири. Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. **15**(1), 26-39.

Медведев В.И., Коршунов Л.Г., Черняго Б.П. (2005) Радиационное воздействие Семипалатинского ядерного полигона на Южную Сибирь (опыт многолетних исследований по Восточной и Средней Сибири и сопоставление результатов с материалами по Западной Сибири). Сибирский экологический журн. **6**(12), 1055-1071.

Мельгунов М.С., Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Калугин И.А., Бобров В.А., Klerkx J. (2011) Аномалии радиоактивности на южном побережье озера Иссык-Куль (Кыргызстан). *Химия в интересах устойчивого развития*. (6), 869-880.

Михайловская Л.Н., Молчанова И.В., Нифонтова М.Г. (2015) Радионуклиды глобальных выпадений в растениях наземных экосистем Уральского региона. Экология. 1, 9-15.

Михальчук А.А., Язиков Е.Г., Ершов В.В. (2006) Статистический анализ эколого-геохимической информации: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 235с.

Моисеев А.А. Цезий-137 в биосфере (1975) А.А. Моисеев, П.В. Рамзаев. М.: Атомиздат, 182 с.

Наливкин Д.В. (1969) Ураганы, бури и смерчи. Географические особенности и геологическая деятельность. Ленинград: Наука, Ленинградское отд., 479 с.

Никольская Ю.П. (1961) Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 481 с.

Объяснительная записка к карте четвертичных отложений. (1967) Масштаб 1 : 200 000. Серия Кулундинско-Барабинская. Лист: N-44-I.

Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Салтыков А.В. (2016) Современное минералообразование в озерах Петухово Кулундинской степи.Водные ресурсы: изучение и управление (лимнологическая школа-практика). Материалы V Международной конференции молодых ученых (5–8 сентября 2016г). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 210-217.

Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Сысо А.И., Ермолов Ю.В. (2016) Особенности распределения радионуклидов в оз. Сарбалык (Барабинская равнина). В сборнике: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека Материалы V Международной конференции, 475-477.

Павлоцкая Ф.И. (1974) Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах Ф.И. Павлоцкая. М., Атомиздат, 216 с.

Почвы Новосибирской области. (1966) Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 422 с.

Пузанов А.В., Рождественская Т.А., Бабошкина С.В., Ельчининова О.А., Балыкин Д.Н., Балыкин С.Н., Салтыков А.В., Горбачев И.В., Трошкова И.А. (2016) СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ (238U, 232TH, 40K) В ПОЧВАХ БАССЕЙНА Р. ВЕРХНИЙ АЛЕЙ (ЮГО-ЗАПАД АЛТАЙСКОГО КРАЯ) В сборнике: "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека" Материалы V Международной конференции, 534-537.

Пузанов А.В., Балыкин С.Н., Салтыков А.В., Трошкова И.А. (2017) Почвы водосборной площади малых сапропелевых озер Минзелинское, Иткуль, Канкуль, Качкульня (Новосибирская область). Известия Алтайского отделения Русского географического общества. 1(44), 80-84.

Рихванов Л.П. (2009) Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: учебное пособие. Томск: STT, 430 с.

Робертус Ю В., Фатин В.И., Рылов О.Б., Шамов С.Л. (1993) Аномальные повышения радиоактивного фона на территории Алтайского края. Ядерные испытания, окружающая среда и здоровье населения Алтайского края. Материалы научных исследований. 1(1), 112-116.

Селегей В.В. (1997) Радиоактивное загрязнение г. Новосибирска- прошлое и настоящее. Новосибирский филиал сети фондов Сороса: Новосибирск, 145 с.

Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Кадычачов П.Б., Русских И.В., Ельчанинова Е.Д. (2017) Вертикальное распределение органических соединений в донных отложениях двух степных озер на юге Сибири. *Водные ресурсы*, **44**(5), 590-600.

Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М., Разживина А.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шитова Е.С. *Образование осадков в современных водоемах.* Изд-во АН СССР. 1954. 276 с.

Страхов Н.М. Избранные труды. Осадкообразование в современных водоемах. М.: Наука, 1993. 396 с.

Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н., Восель Ю.С. (2010) Закономерности распределения радионуклидов и редкоземельных элементов в донных отложениях озер различных регионов Сибири. *Геологии и геофизики*. 51(11), 1501-1514

Страховенко В.Д. (2011) Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири Автор. Дис. на д. г.-м. н. Новосибирск, 36.

Страховенко В.Д., Росляков Н.А., Сысо А.И., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Таран О.П., Пузанов А.В. (2016) Геохимическая характеристика сапропелей Новосибирской области *Водные ресурсы.* **43**(3), 336-344.

Страховенко В.Д., Овдина Е.А., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Таран О.П., Болтенков В.В., Мишенко Т.И. (2018) Генезис сапропелевых отложений озер центральной части Барабинской равнины Осадочная геология Урала и прилежащих регионов: сегодня и завтра. Материалы 12 Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, С. 334-337

Страховенко В.Д., Таран О.П., Ермолаева Н.И. (2014) Геохимическая характеристика сапропелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья. *Геолоеия и геофизика*. **55**(10), 1466-147.

Страховенко В.Д., Малов Г.И., Овдина Е.А., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю. (2019) Актуальные проблемы сохранения и использования сапропелевых залежей малых озер Барабинской низменности и Кулундинской равнины. Озера Евразии: проблемы и пути их решения. Материалы II Международной конференции (19–24 мая 2019 г.). Казань: Издательство Академии наук РТ, (2), 184-189.

Страховенко В.Д. (2011) Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири: Автореферат на соискание ученой степени д. г-м. н. Новосибирск, ИГМ СОРАН, 36 с.

Сухоруков Ф.В., Маликова И.Н., Мальгин М.А., Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Пузанов А.В., Страховенко В.Д., Ковалев С.И. (2001) Радиоцезий в почвах Сибири (опыт многолетних исследований) Сибирский экологический журн. (2), 131-142.

Сысо А.И. (2007) Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири Рос. Акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т почвоведения и агрохимии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 277 с.

Таран О.П., Болтенков В.В., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Делий И.В., Романов Р.Е., Страховенко В.Д. (2018) Взаимосвязь химического состава органического вещества озерных систем и генезиса сапропелей. *Геохимия*. (3), 261-270.

Taran O.P., Boltenkov V.V., Ermolaeva N.I., Zarubina E.Yu., Delii I.V., Romanov R.E., Strakhovenko V.D. (2018) Relations between the Chemical Composition of Organic Matter in Lacustrine Ecosystems and the Genesis of Their Sapropel. *Geochem. Int.* **56**(3), 256-265.

Титаева Н.А. (2005) Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М.: ГЕОС, 226

Титаева Н.А. (2000) *Ядерная геохимия*. М.: Изд. МГУ, 226 с.

Черняго Б.П., Бычинский В.Г., Калиновский Г.И. (2004) "Глобальный" цезий-137: от Байкала до Северного Ледовитого океана. Материалы II международной конференции "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека". Томск: ИД "Тандем-Арт", 647-648.

Черняго Б.П., Непомнящих А.И., Медведев В.И. (2012) Современная радиационная обстановка в центральной экологической зоне Байкальской природной территории. *Геология и геофизика*. **53**(9), 1206-1218.

Штин С.М. (2005) Озерные сапропели и основы их комплексного освоения. М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 373 с.

Gavshin V.M., Sukhorukov F.V., Bobrov V.A., Melgunov M.S., Miroshnichenko L.V., Klerkx J., Kovalev S.I., Romashkin P.A. (2004) Chemical composition of the uranium tail storages at Kadji-Sai (southern shore of Issyk-Kul Lake, Kyrgyzstan) *Water Air Soil Pollut.* (154), 71-83.

Kemp A.E.S., Pearce R.B., Koizumi I., Pike J., Rance S.J. (1999) The role of mat-forming diatoms in the formation of Mediterranean sapropelsю. *Nature*. **398**(6722), 57-61.

Malikova I.N., Strakhovenko V.D. (2017) The effect of landcape factors on natural radioactivity of soils in Siberia. *International Journal of Environmental Research*. **11**(5–6), 653-665

Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. (2014) The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chem. Geol.* (363), 164-184.

Ovdina E.A., Strakhovenko V.D., Yermolaeva N.I., Zarubina E.Yu., Yermolov Yu.V. (2019) Radionuclide distribution in components of the Sarbalyk limnetic system (Baraba lowland, Western Siberia). RUSSIAN JOURNAL OF EARTH SCIENCES, VOL. 19. Iss. 6. Art.ES6013. ISSN 1681-1208 [Электронный ресурс].

https://doi.org/10.2205/2019ES000681

Stein R. (2008) Arctic Ocean Sediments. Processes, Proxies, and Paleoenvironment. Amsterdam: Elsevier, 592 p.

Strakhovenko V.D., Malikova I.N., Ovdina E.A., Denisenko A.A. (2017) Distribution of natural radionuclides in the bottom sediments of lakes in different landscape areas of Western Siberia *International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM*, *STEF92 Technology Ltd.* **17**(11), 703-710.

Wan D., Jin Zh., Wang Y. (2008) Geochemistry of eolian dust and its elemental contribution to Lake Qinghai sediments. *Appl. Geochem.* **27**(8), 1546-1555.