СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 67, номер 10, 2022

Изотопно-геохимические особенности мигматитов тараташского метаморфического комплекса (Южный Урал)	
А. В. Сомсикова, М. О. Аносова, А. А. Федотова, М. М. Фугзан, Т. И. Кирнозова, А. В. Тевелев, О. В. Астраханцев	903
Предвестники землетрясений в изменениях ионного и газового состава подземных вод: обзор мировых данных	
Г. Н. Копылова, С. В. Болдина, Ю. К. Серафимова	921
Фракционирование стабильных изотопов в Ca–Mg карбонатах: расчет β-факторов методом "замороженных фононов"	
Д. П. Крылов	942
Геохимические исследования плейстоценовых отложений окраинно-шельфовой зоны Восточно-Сибирского моря и Северного Ледовитого океана	
А. И. Гресов, А. В. Яцук, К. И. Аксентов, В. В. Саттарова, Д. А. Швалов, Н. В. Зарубина	961
Оценка стандартных термодинамических функций гидратных сульфатов двухвалентных металлов (Ca, Mn, Cd, Fe, Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Be)	
О. С. Русаль, О. В. Еремин	978
Распределение и состав взешенных веществ на границе атмосфера—вода (Южный и Атлантический океаны)	
И. А. Немировская	993
Депонированный органический углерод мелководных бухт залива Петра Великого (Японское море)	
П. Я. Тищенко, Е. М. Шкирникова, В. А. Горячев, А. А. Рюмина, С. Г. Сагалаев, П. П. Тищенко, О. А. Уланова, Е. Ю. Тибенко	1004
Влияние стоков апатит-нефелинового производства на биогеохимические процессы в арктическом горном озере	
В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, З. И. Слуковский	1013

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Аз-содержащий фосфосидерит из Чили (район Копьяпо, Атакама)

Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, С. К. Дедушенко, Д. А. Ксенофонтов,	
Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова	1029

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГМАТИТОВ ТАРАТАШСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. А. В. Сомсикова^{*a*, *b*, *, М. О. Аносова^{*a*}, А. А. Федотова^{*a*}, М. М. Фугзан^{*a*}, Т. И. Кирнозова^{*a*}, А. В. Тевелев^{*c*}, О. В. Астраханцев^{*a*}}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,

Воробьевы горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alinaorlova87@gmail.com Поступила в редакцию 28.09.2021 г. После доработки 28.02.2022 г. Принята к публикации 26.04.2022 г.

Статья посвящена исследованию мигматитов тараташского метаморфического комплекса Южного Урала. Авторами проведено изучение Sm-Nd изотопной системы в ультраметаморфических процессах, приводящих к частичному плавлению субстрата и формированию мигматитов. Данные, полученные при изучении Sm-Nd изотопной системы пород, свидетельствуют о присутствии палеоархейского вещества ($T_{Nd2} = 3.2 - 3.6$ млрд лет) в протолите метаморфитов тараташского комплекса и о преобладающей доле коровой составляющей в его составе (ϵ_{Nd} (T) находится в интервале от (-7.6) до (-10.5)). Изучение циркона из меланосомы и лейкосомы мигматитов позволило выделить две генерации кристаллов, отличающихся по морфологии, U-Pb изотопному возрасту и Th/U отношению. Показано, что основной этап формирования мигматитов попадает во временной интервал 2.1–1.8 млрд лет и начало этого процесса ассоциировано с гранулитовым метаморфизмом 2.06 млрд лет. Зерна циркона этого этапа имеют сравнительно низкие содержания урана (213–469 ppm) при обычных содержаниях тория (180–631 ppm); отношения Th/U варьируют в пределах 0.8–1.7.

Ключевые слова: Южный Урал, тараташский метаморфический комплекс, архей, протерозой, циркон, геохронология, U-Pb изотопная система, метаморфизм DOI: 10.31857/S0016752522100107

введение

Мигматитовые комплексы слагают значительные объемы земной коры материков и встречаются повсеместно в областях развития зрелой континентальной коры. Они играют в ее структуре важную роль. Мигматиты являются следствием глубокой метаморфической переработки первичного материала коры и источником существенного объема информации о процессах и истории эволюции континентальной коры.

Одним из способов извлечения информации о фундаментальных этапах преобразования вещества континентальной коры является изучение изотопных систем и их устойчивости в течение глобальных геологических процессов. Эта задача сама по себе является фундаментальной проблемой изотопной геологии, привлекающей постоянное внимание исследователей.

Нами проведено изучение Sm-Nd и U-Pb изотопных систем в ультраметаморфических процессах, приводящих к частичному плавлению субстрата и формированию мигматитов на примере тараташского метаморфического комплекса Южного Урала.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Тараташский метаморфический комплекс представляет собой фрагмент фундамента Восточно-Европейского кратона. В современной структуре Урала он слагает в грубом приближении блок линзовидной формы в пределах Башкирской мегазоны Южного Урала, и надвинут на рифейские и палеозойские комплексы его палеоконтинентального сектора (рис. 1). Метаморфические породы тараташского комплекса перекрыты со структурным несогласием осадочными и вулканогенно-осадочными породами айской свиты бурзянской серии мезопротерозоя (далее: нижнего рифея) с базальными конгломератами в основании разреза (Пучков, 2010). Породы, сла-



Рис. 1. Схема расположения тараташского комплекса Южного Урала.

гаюшие валуны и гальку в основании разреза пород айской свиты, петрографически и по результатам изучения циркона из этой гальки идентичны породам тараташского метаморфического комплекса (Пучков и др., 2014). Контакт во многих случаях подорван надвигами, падающими на восток. В западной части тараташского блока под метаморфитами, скважиной вскрыты известняки девона. На востоке тараташский комплекс ограничен мощными зонами бластомилонитов зеленосланцевого бильдишского комплекса (Тевелев и др., 2017), которые также погружаются на восток под углом 45°. Таким образом, тараташский метаморфический блок представляет собой крупную пластину, ограниченную пологими разрывами, падающими на восток.

В разрезе тараташского метаморфического комплекса выделяются четыре толщи (снизу вверх) (рис. 2): куватальская, шигирская, радашная и тагаякская (Ленных и др., 1978а). В состав куватальской толщи входят тонко-полосчатые, прерывисто-полосчатые плагиогнейсы с гиперстеном (эндербиты), амфиболом, биотитом, мигматизированные двупироксеновые кристаллические сланцы, метапикриты, эвлизиты и горизонты магнетитовых кварцитов, мощностью до 50 м. В верхней части толщи прослежена маркирующая пачка гранат-биотитовых, силлиманит-гранат-биотитовых, гранат-кордиерит-биотитовых гнейсов и магнетитовых кварцитов. Мощность куватальской толщи более 2000 метров.



(60

12

Рис. 2. Схема геологического строения тараташского метаморфического комплекса (по Тевелев и др., 2017). Услов-**Рис.** 2. Схема теологического строения тараташского метаморфического комплекса (по тевелев и др., 2017). Условные обозначения: 1 – айская свита нижнего рифея (конгломераты, песчаники, трахибазальты); 2 – зеленые сланцы и бластомилониты; 3–6 – тараташская серия: 3 – тагаякская толща, 4 – радашная толща, 5 – куватальская толща; 6–7 – гранитоиды: 6 – шигирский комплекс (диориты + гранодиориты + граниты), 7 – аршинский комплекс (граниты); 8 – стратиграфические и интрузивные контакты; 9 – тектонические границы; 10 – надвиги второго порядка; 11 – надвиги первого порядка; 12 – элементы залегания метаморфической полосчатости

0

2

59°45'

2

4

6 км

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

Kyca

Сатка

59°00′

55°30′

Шигирская толща сложена гиперстен-амфиболовыми, биотит-амфиболовыми, биотитовыми диорито-гнейсами, мигматизированными двупироксеновыми кристаллическими сланцами и амфиболитами по ним, очковыми гнейсами по диорито-гнейсам. Мощность шигирской толщи варьирует и составляет 600—1000 м. Шигирская толща некоторыми исследователями рассматривается как интенсивно метаморфизованный и преобразованный вулканоплутонический комплекс диорит-гранодиорит-гранитного состава раннепротерозойского возраста (Тевелев и др., 2017).

В основании радашной свиты в некоторых разрезах установлены магнетитсодержащие кварцито-гнейсы. Выше в строении радашной толщи наблюдаются двупироксеновые кристаллические сланцы и амфиболиты по ним, гиперстен-биотитовые и биотитовые плагиогнейсы, гранат-кордиерит-биотитовые графитосодержащие гнейсы, кордиеритовые кварциты, метапикриты, маломощные горизонты (10–20 м) магнетит-гиперстеновых пород, магнетитовых кварцитов и эвлизитов. На многих участках развиты блоковые, очковые и теневые мигматиты. Мощность радашной толщи составляет около 1500 м.

Тагаякская толща сложена биотитовыми плагиогнейсами, гранат-биотитовыми, силлиманитгранат-биотитовыми графитсодержащими гнейсами, кварцито-гнейсами, изредка встречаются графитовые кварциты. Мигматиты в этой толще преимущественно послойные и очковые. Мощность тагаякской толщи составляет 500 м.

Куватальская, радашная и тагаякская толщи маркируют три мощных осадочных цикла в формировании пород тараташского комплекса (Тевелев и др., 2015а).

Внутренняя структура тараташского метаморфического комплекса представляет собой две эшелонированные в левом сдвиге конические антиформы — Куватальско-Лысогорская и Тураташская, разделенные седловидной синформой. Оси антиформ простираются в северо-восточном направлении (60°-70°), а осевые поверхности круто погружаются на юго-запад под углом 70°-80°.

Ядра антиформ слагают породы куватальской толщи, а крылья — радашной и тагаякской толщ. Зона развития пород шигирского вулкано-плутонического комплекса приурочена к области шарнира этих антиформ и его седловидного изгиба. Крылья антиформ осложнены более мелкими складками нескольких генераций и зонами пластического и хрупко-пластического течения, приуроченными к разным уровням разреза толщ и границам пачек пород разного состава. Часто в таких зонах можно наблюдать формирование кристаллобластических, гранобластических структур, будинаж более компетентных прослоев, как правило, более меланократовых по минеральному составу, погруженных в гнейсовую матрицу. В некоторых случаях как послойные, так и секущие трещины залечиваются гранитоидным материалом, петрографически идентичным породам лейкосомы в мигматитах. Таким образом, формирование мигматитов на разных уровнях разреза тараташского метаморфического комплекса сопровождалось интенсивными вязко-пластическими деформациями, приведшими к его чрезвычайно сложной внутренней структуре. Как следствие, оценка мощности и состава различных толщ тараташского метаморфического комплекса до настоящего времени проводится весьма условно (рис. 3).

Складчатая структура тараташского метаморфического комплекса нарушена узкими зонами и поясами бластомилонитов и катаклазитов эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевых фаций, имеющих преимущественно северо-восток юго-западное простирание. Наиболее крупные из них это Бельдишско-Куватальский пояс бластомилонитов. опоясывающий тараташский блок с востока и северо-востока и Тагаякско-Тахтинский пояс бластомилонитов субмеридионального простирания с падением плоскости смещения в восточных румбах. Тагаякско-Тахтинский пояс бластомилонитов представляет собой хрупкопластический левый слвиг. Он разделяет тараташский метаморфический комплекс на две практически равные части, рассекает седловидную синформу и смещает внутренние более ранние складчатые структуры восточной половины тараташского комплекса в левом сдвиге относительно их северо-западного продолжения (Тевелев и др., 2017).

Метаморфическая история тараташского комплекса длительна и сложна. Наиболее ранним событием, которое удается идентифицировать, являлся метаморфизм гранулитовой фации. Часть исследователей считает, что было два пика гранулитового метаморфизма 2.34 И 2.05 млрд лет назад, разделенных этапом высокотемпературного диафтореза – ретроградного метаморфизма в условиях верхов амфиболитовой фации (Ронкин и др., 2012). Отчетливых свидетельств этой промежуточной стадии высокотемпературного ретроградного метаморфизма не выявлено. Предполагается, что они стерты последующими преобразованиями. На интервал 2.05-1.9 млрд лет, по мнению большинства исследователей (Sindern et al., 2005; Ронкин и др., 2012; Тевелев и др., 20156; Тевелев и др., 2017) приходится наиболее ярко проявленный другой этап высокотемпературного ретроградного метаморфизма в условиях верхов амфиболитовой фации. Начало этапа низкотемпературного "диафтореза" - метаморфизма эпидот-амфиболитовой фации до зеленосланцевых преобразований пород, определяется как 1.81 млрд лет (Ленных и др., 1978а; Sindern et al., 2005).



Рис. 3. Месторождение Радостное. Радашная толща. Магнетит-биотитовые и магнетит-амфиболовые гнейсы и кварцито-гнейсы. Фото А.В. Тевелева.

Мигматиты широко развиты в пределах тараташского метаморфического комплекса. Они формировались, главным образом, на стадии высокотемпературного диафтореза по гранулитам, составляя иногда до 100% объема пачек пород. Процесс частичного плавления при образовании мигматитов тараташского комплекса был доказан при изучении минеральных ассоциаций мигматитов (Шкурский и др., 2017).

В стадию высокотемпературного регрессивного метаморфизма образуются очковые гнейсы по эндербитам, плагиомигматизированным двупирок-

сеновым кристаллическим сланцам и другим породам, нормальные граниты с мирмекитом, гранитные и пегматитовые жилы (Ленных и др., 1978а).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Для изучения были отобраны образцы мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов (TAR-1) из низов разреза радашной толщи тараташской серии (вскрышной карьер Радостного месторождения, координаты 55°31'35.9" с.ш. 59°47′38.2″ в.л.). мигматизированных гнейсов (керн 249.1) куватальской толщи тараташской серии (керн поисковой скважины Магнитогорского металлургического комбината с глубины 249.1 м, координаты 55°39'45.8" с.ш. 59°58'43.9" в.д.) и мигматизированных гнейсов (2016/3; 2016/6) из базальных валунных конгломератов айской свиты нижнего рифея (карьер около шоссе Куса – Магнитка, координаты 55°21'58.6" с.ш. 59°34'44.5" в.д.). Образцы для анализа взяты из коллекции, собранной А.В. Тевелевым при проведении геологического доизучения масштаба 1 : 200 000 и подготовке к изданию Госгеолкарты листа N-40-VI. Коллекция собиралась для изучения петрографии, геохимии и изотопного возраста метаморфитов тараташского комплекса. Сводка имеющихся на то время изотопных датировок пород тараташского комплекса дана в работе (Тевелев и др., 2015б). Образцы для настоящего исследования отобраны из мигматитов наиболее распространенных свит (радашной и куватальской) из неизмененных разностей – из карьера и из керна скважины. Кроме того, были отобраны образцы мигматизированных гнейсов из валунов и гальки базальных конгломератов в основании айской свиты нижнего рифея.

Строение двух образцов (TAR-1 и керн 249.1) позволило выделить (выпилить) и отдельно проанализировать элементный и Sm-Nd изотопный состав лейкосомы, меланосомы и мезосомы. Мощность прослоев лейкосомы и меланосомы в изученных образцах мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов и мигматизированных гнейсов составляла от 1.5–2 до 5–10 см.

Химический состав пород исследован на рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (ГЕОХИ РАН). Редкоэлементный состав мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов и гнейсов полиметаморфического тараташского комплекса проанализирован методом ICP-MS на масс-спектрометре Element XR (ГЕОХИ РАН).

Выделение Nd и Sm на хроматографических колонках проведено по методике, опубликованной в работе (Ревяко и др., 2012). Изотопный состав неодима и самария измерен на многоколлекторном масс-спектрометре Triton (ГЕОХИ РАН). Определение концентраций Sm и Nd проведено методом изотопного разбавления (Костицын, Журавлев, 1987) с использованием смешанного трасера ¹⁵⁰Nd + ¹⁴⁹Sm. Величина холостого загрязнения в лаборатории составила 0.02 нг для Sm и 0.07 нг для Nd. Измеренное отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd нормализовано к ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd = 0.241572, что соответствует ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. Погрешность для измеренных отношений ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd указана в табл. 2, для ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd не превышает 0.1%. Воспроизводимость измерений контролировалась по международному стандарту JNdi-1 (Тапака et al., 2000), среднее значение изотопного состава неодима для стандарта за период проведения исследований составило: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512100 ± 0.000008 (2 σ ; N = 3).

При расчете величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ и модельных возрастов использованы современные значения однородного хондритового резервуара (CHUR) по (Jacobsen, Wasserburg, 1984) (143 Nd/ 144 Nd = 0.512638, 147 Sm/ 144 Nd = 0.1967) μ PM (143 Nd/ 144 Nd = = 0.513099, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.21194). Двустадийная модель эволюции изотопного состава Nd pacсматривается как соответствующая последовательности процессов формирования пород континентальной коры (Keto, Jacobsen, 1987). Для вычислений в качестве времени частичного плавления в коровых условиях принято значение 2 млрд лет, отвечающее возрасту мигматитов (Ронкин и др., 2012; Тевелев и др., 2017 и данная работа). Двустадийные Nd-модельные возрасты T_{Nd2} рассчитаны с использованием среднекорового отношения 147 Sm/ 144 Nd = 0.13225 (Taylor, McLennan, 2009).

Из меланосомы и лейкосомы образца плагиоклазовых амфиболитов тараташского комплекса (TAR-1) из карьера месторождения Радостное выделен циркон по стандартной методике с использованием флотационного столика, электромагнитной сепарации и тяжелых жидкостей в лаборатории минералогического и трекового анализа ГИН РАН.

Морфология и внутреннее строение кристаллов циркона изучено с помощью бинокулярного микроскопа Zeiss Stemi 2000-С. Для изотопногеохронологического исследования вручную под бинокуляром отобраны зерна из размерной фракции от 70 до 120 мкм. Кристаллы циркона запечатаны в эпоксидную смолу, поверхность шашки сошлифована до появления зерен, затем отполирована. Изображения циркона получены на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 (ГЕОХИ РАН) в режиме катодолюминесценции при ускоряющем напряжении 20 кВ, микрофотография шлифа плагиоклазовых амфиболитов TAR-1 (рис. 4) выполнена в режиме обратно рассеянных (BSE) электронов.

U-Рь изотопные геохронологические исследования проведены методом LA-ICP-MS на масс-



Рис. 4. Микрофотография мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов в обратно рассеянных электронах (BSE), образец TAR-1. Светлое зерно — циркон в биотите (*Bt*), замещающем роговую обманку (*Hbl*). Масштабная линейка соответствует 20 мкм.

спектрометре Element XR с лазерной приставкой UP-213 (ГЕОХИ РАН) по методике, подробно описанной в (Костицын, Аносова, 2013). В качестве стандартов использован циркон GJ (Jackson et al., 2004) и 91500 (Weidnbeck et al., 1995). Всего было проанализировано 42 зерна из меланосомы и 42 зерна из лейкосомы. Полученные данные обрабатывали в программе Glitter (van Achterbergh et al., 2001), для построения диаграмм использована программа Isoplot 4.15 (Ludwig, 2008).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический и изотопно-геохимический состав пород. Линзовидно-полосчатые мигматиты по плагиоклазовым амфиболитам (далее по тексту "мигматиты", Петрографический ..., 2008) из северной части карьера месторождения Радостное представлены образцом TAR-1. Считается, что плагиоклазовые амфиболиты являются результатом высокотемпературного ретроградного метаморфизма двупироксеновых кристаллических сланцев (Ленных и др., 1978а). Они представляют низы радашной толщи, т.е. слагают среднюю часть разреза тараташского комплекса.

Плагиоклазовые амфиболиты — наиболее распространенная разновидность пород высокотемпературной амфиболитовой фации. С двупирок-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

сеновыми кристаллическими сланцами они связаны постепенными переходами. Это темнозеленые, зеленовато-серые породы массивной или слабоориентированной текстуры, мелкозернистой или гранонематобластовой структуры.

Плагиоклазовые амфиболиты состоят в основном из буровато-зеленой роговой обманки (55–70%) и плагиоклаза (30–45%). В подчиненном количестве часто присутствует кварц (5–7%), реже салит (3–5%), акцессорные минералы – магнетит, апатит и циркон. Кристаллы циркона находятся в виде включений в биотите, замещающем более раннюю роговую обманку (рис. 4). Для плагиоклазовых амфиболитов характерно отношение темноцветных минералов к светлым как 3 : 2.

Химический состав (табл. 1) мигматитов и гнейсов, мезосомы и лейкосомы соответствует гранитам, диоритам и лейкогранитам соответственно, а состав меланосомы – габбро и габбродиоритам (Петрографический ..., 2008). Для всех рассмотренных образцов гнейсов характерно преобладание К над Na (Na₂O/K₂O = 0.13-0.83) кроме мезосомы и лейкосомы керна (Na₂O/K₂O = 3.1-4.2).

Концентрации РЗЭ в лейкосоме значительно ниже, чем в меланосоме. Для лейкосомы характерен более дифференцированный спектр распределения РЗЭ ((La/Lu)_n от 36 до 38) с положитель-

Образец	SiO ₂	Al_2O_3	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	P_2O_5	Loi
2016/3, гнейс	69.88	15.00	0.17	1.87	0.005	6.03	0.85	1.40	2.62	0.04	1.87
2016/6, гнейс	84.06	8.06	0.17	0.91	< 0.001	2.79	0.22	0.69	1.96	0.05	1.06
TAR 1, меланосома	50.66	8.57	0.61	11.79	0.209	1.99	7.85	14.3	1.65	0.06	1.71
TAR 1, лейкосома	72.66	14.88	< 0.1	0.50	< 0.001	5.28	1.73	0.05	3.98	0.00	0.64
TAR 1, порода	73.68	12.03	0.34	2.72	0.022	3.47	1.89	1.89	2.86	0.05	0.88
Керн, меланосома	52.9	10.88	2.20	18.36	0.13	3.65	3.96	5.28	0.48	0.32	1.46
Керн, мезосома	60.08	21.72	0.66	4.62	0.03	1.12	4.53	1.04	4.73	0.08	1.14
Керн, лейкосома	72.31	15.34	0.03	0.81	0.01	1.33	3.25	0.09	4.09	0.04	2.38

Таблица 1. Химический состав изученных пород тараташского комплекса: TAR-1 – мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов и гнейсов, 249.1 (керн) – мигматитированных гнейсов и 2016/3, 2016/5 – мигматизированных гнейсов из галек валунных конгломератов айской свиты

Таблица 2. Результаты изучения Sm-Nd изотопной системы пород тараташского комплекса: TAR-1 – мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов и гнейсов, 249.1 (керн) – мигматитированных гнейсов и 2016/3, 2016/5 – мигматизированных гнейсов из галек валунных конгломератов айской свиты

Образец	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}\pm 2\sigma$	(¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd) ₀	$\epsilon Nd(T) \pm 2\sigma$	T _{Nd}	T _{Nd2}
TAR-1, Мигматит	2.2	12.8	0.1045	0.510948 ± 03	0.50957	-9.3 ± 0.1	3.0	3.5
TAR-1, Меланосома	4.0	15.5	0.1561	0.511750 ± 08	0.50969	-6.9 ± 0.2	3.7	3.3
TAR-1, Лейкосома	0.2	1.6	0.0757	0.510799 ± 11	0.50980	-4.8 ± 0.2	2.6	3.0
TAR-1, гнейс	3.4	21.9	0.0930	0.510739 ± 14	0.50951	-10.5 ± 0.3	3.0	3.6
2016/3, гнейс	2.2	13.5	0.0991	0.511087 ± 05	0.50978	-5.2 ± 0.1	2.7	3.1
2016/6, гнейс	2.4	13.8	0.0983	0.511070 ± 02	0.50978	-5.3 ± 0.0	2.7	3.1
Керн, Лейкосома	0.6	4.8	0.0725	0.510538 ± 13	0.50958	-9.1 ± 0.3	2.8	3.4
Керн, Мезосома	1.6	10.9	0.0898	0.510845 ± 10	0.50966	-7.6 ± 0.2	2.8	3.2
Керн, Меланосома	6.6	25.8	0.1552	0.511807 ± 03	0.50976	-5.6 ± 0.1	3.4	3.0

Где T_{Nd} и T_{Nd2} в млрд лет. (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ – начальное изотопное отношение неодима (на время 2 млрд лет). $\varepsilon_{Nd}(T)$ рассчитан на время T = 2 млрд лет. Погрешность определения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd указана в виде двух цифр младших разрядов приведенного значения. Погрешность определения ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd не превышает 0.1%.

ной европиевой аномалией в отличие от меланосомы ((La/Lu)_n = 2) с отрицательной европиевой аномалией (рис. 5). Также содержание Al_2O_3 в лейкосоме выше, чем в меланосоме (табл. 1), что соответствует концентрациям в них плагиоклаза. Содержание TiO₂ и MgO закономерно выше в меланосоме, чем лейкосоме, что связано с устойчивостью фемических минералов (биотита и роговой обманки) при частичном плавлении пород.

Проведено исследование Sm-Nd изотопной системы меланосомы, мезосомы и лейкосомы мигматизированных гнейсов из керна скважины (образец 249.1); меланосомы, лейкосомы и двух образцов гнейсов и мигматитов из низов разреза радашной толщи (образцы TAR-1) и двух образцов мигматизированных гнейсов из галек базальных конгломератов айской свиты (2016/3; 2016/6) (табл. 2).

Модельный возраст T_{Nd2} , рассчитанный по двухстадийной модели для гнейсов образца 249.1 составляет 3.2 млрд лет, для мигматитов образцов

ТАR-1 — 3.5—3.6 млрд лет, для гнейсов образцов 2016-3, 2016-6 — 3.1 млрд лет. Величины ε_{Nd} для пород равны —7.6; —9.3 и —10.5; —5.2 и —5.3, соответственно (образцы 249.1; ТАR-1; 2016-3, 2016-6). Возраст частичного плавления, происходившего в коровых условиях, принят условно для расчетов в 2 млрд лет. В действительности, в протерозойской геологической истории эпизодов частичного плавления было несколько, что отражают диапазоны величин T_{Nd2} и ε_{Nd} , не вписывающиеся однозначно в двухстадийную модель эволюции изотопного состава Nd изученных фракций и пород.

¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd изотопные отношения оказались различными в меланосоме и лейкосоме исследуемых образцов TAR-1 и 249.1 (табл. 2). Метаморфизм и частичное плавление привели к дифференциации Sm (в 15, 28 раз) и Nd (в 7, 14 раз) между меланосомой и лейкосомой с увеличением концентраций в меланосоме.

Исследование циркона и U-Pb данные. Для образца мигматитов из карьера месторождения Ра-



Рис. 5. Спектры распределения редкоземельных элементов для мигматитов тараташского комплекса (TAR-1), лейкосомы (TAR-1 L) и меланосомы (TAR-1 MN) из них и для образцов лейкосомы (249.1 L), мезосомы (249.1 MZ) и меланосомы (249.1 MN) из мигматизированных гнейсов (керн 249.1). Состав хондрита по (Sun, McDonough, 1989).

достное тараташского комплекса (TAR-1) проведено U-Pb геохронологическое исследование циркона из меланосомы и лейкосомы.

Циркон из лейкосомы из размерной фракции <120 мкм гетерогенен по форме и размеру зерен. Преобладают непрозрачные трещиноватые удлиненные кристаллы светло-сиреневого до серого цвета (Куд. = 1 : 6), в которых прослеживаются слегка сглаженные призматические вершины и ребра. Встречаются непрозрачные зерна темносиреневого цвета бипирамидальной формы со сглаженными вершинами (Куд. = 1 : 2), а также – прозрачные блестящие бипирамидальные (Куд. = = 1 : 2) и округлые зерна небольшого размера. В шашке выложены фрагменты таких зерен и 6 целых удлиненных кристаллов (Куд. = 1:5-1:6) с неровными краями. Внешняя часть некоторых зерен имеет радиальные трещины. Преобладают светло-серые непрозрачные трещиноватые удлиненные кристаллы со сглаженными пирамидальными вершинами (Куд. = 1 : 2 - 1 : 6).

Характерные для внешних зон циркона гранулитовой фации оболочки с высокой интенсивностью катодной люминесценции (светлая окраска) и радиальными трещинами (Lee, Tromp, 1995; Corfu et al., 2003) выявлены и при изучении циркона в режиме катодолюминесценции (рис. 6а–6в). В некоторых зернах эти зоны располагаются не по всему периметру, а сохранились в большем (рис. 6б) или меньшем (рис. 6а, 6г, 6д) объеме. Удлиненное зерно (рис. 6е) представляет собой пример зерна с характерной для циркона гранулитовой фации зональностью елочкой (fir-tree (Schaltegger et al., 1999; Каулина, 2010)). В рассматриваемом зерне видна зигзагообразная граница. Обычно такие границы в цирконе гранулитов разделяют сектора, более и менее светлые в катодолюминесценции. В данном случае в проанализированном зерне (рис. 6е) не полностью проявлены сектора, поэтому в дальнейшем этот тип зональности мы называем мозаичным.

Циркон из меланосомы той же размерной фракции <120 мкм менее гетерогенен по сравнению с цирконом из лейкосомы. Зерна в основном мелкие округлые, полностью сглаженные темно-серого цвета. Встречаются также более мелкие удлиненные "окатанные" непрозрачные светлосерые кристаллы (Куд. = 1 : 4). В шашке выложены в основном зерна первого типа (рис. 6а, 6б). Некоторые зерна имеют характерные радиальные трещины (рис. 6а–6в), свойственные циркону гранулитов (Corfu et al., 2003).

Результаты LA-ICP-MS анализа циркона, полученные в представленной работе, приведены в табл. 3 и на графиках (рис. 7–9).

На графике (рис. 7) представлена диаграмма с конкордией для всех проанализированных зерен циркона из образца мигматита месторождения Радостное тараташского комплекса (TAR-1).

Из полученных данных (табл. 3, рис. 7) видно, что большая часть всех исследованных зерен дискордантна (D > 5%) и содержит высокие концен-

СОМСИКОВА и др.



Рис. 6. Катодолюминесцентные изображения типичных проанализированных зерен циркона из меланосомы (а, б, в) и лейкосомы (г, д, е) образца мигматитов TAR-1. Темные области – это кратеры от анализа. Масштабная линейка соответствует 100 мкм.

трации урана (U = 1240-20270 ppm), при этом отмечаются низкие отношения Th/U = 0.01-0.1 (отдельные зерна до 0.2).

Все дальнейшие построения и расчеты проведены для зерен с дискордантностью меньше 5%.

Для циркона из меланосомы и лейкосомы мигматитов TAR-1 (D < 5%) построен график вероятности распределения возрастов по отношению ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb (рис. 8).

Значения возраста с дискордантностью $D \le 5\%$ для зерен циркона из лейкосомы определяют линию с двумя пиками (сплошная линия на графике вероятности распределения возрастов, рис. 8). В область этих пиков попадает два значения возраста циркона из меланосомы (пунктирная линия на графике вероятности распределения возрастов, рис. 8).

Первая группа (4 зерна из лейкосомы +1 из меланосомы) представлена цирконом с конкордантным возрастом 2264 ± 6 млн лет, СКВО = 2.1, P = 0.15 (рис. 9а). Отмечены высокие содержания урана: U = 656–3660 ppm, содержание Th = 41–255 ppm, Th/U = 0.1 (табл. 3).

Вторая группа (7 зерен из лейкосомы +1 из меланосомы) представлена кристаллами, из которых пять характеризуются конкордантным возрастом 2052 ± 5 млн лет, СКВО = 0.42, Р = 0.51 (по всем 8 зернам возраст 2058 ± 12 млн лет, СКВО = = 1.13) (рис. 96). Отмечены низкие содержания урана: U = 213–469 ppm, содержание Th = 180– 631 ppm, Th/U = 0.8–1.7 (табл. 3).

Остальные полученные значения возраста с дискордантностью $D \le 5\%$ для зерен циркона (12 точек) из меланосомы (пунктирная линия на рис. 8) распределены в интервале возрастов по изотопному отношению ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb от 1800 до 2100 млн лет. Одна точка попадает в область значений >2.5 млрд лет и имеет степень дискордантности D = 4.5%. Все эти зерна имеют высокое содержание урана (1050–7290 ppm) и Th/U = 0.05–0.26 (рис. 7–8, табл. 3). Под бинокуляром они выглядят светлыми от полупрозрачных до совсем прозрачных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Породы тараташского комплекса имеют сложную и длительную историю интенсивного метаморфического преобразования, включая неоднократный метаморфизм гранулитовой фации и акты частичного плавления пород. Эпизодов частичного плавления в протерозойской геологической истории пород тараташского комплекса было несколько, что отражают диапазоны величин ε_{Nd} (табл. 2),

Номер		Изо	топные от	ношен	ия			Содер	жание		Возраст, мл	ін лет	
точки	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	$\pm 1\sigma$	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	Rho	Th, мкг/г	U, мкг/г	Th/U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	$\pm 2\sigma$	D, %
L-01	0.1414	0.0015	8.173	0.091	0.4192	0.0044	0.67	194	3659	0.05	2 244	37	0.6
L-02	0.1280	0.0014	4.192	0.049	0.2375	0.0026	0.68	148	3604	0.04	2 071	38	-33.7
L-03	0.1460	0.0016	6.812	0.087	0.3385	0.0040	0.69	242	11838	0.02	2 299	39	-18.2
L-04	0.1012	0.0011	3.075	0.036	0.2205	0.0023	0.66	371	3774	0.10	1 645	42	-21.9
L-05	0.1401	0.0016	4.590	0.052	0.2376	0.0025	0.66	149	4447	0.03	2 2 2 9	39	-38.3
L-06	0.1297	0.0014	6.589	0.072	0.3684	0.0037	0.66	335	320	1.05	2 0 9 4	38	-3.5
L-07	0.1408	0.0018	5.625	0.080	0.2898	0.0036	0.68	180	5302	0.03	2 237	43	-26.6
L-08	0.1441	0.0016	6.824	0.083	0.3434	0.0038	0.67	346	3856	0.09	2 277	39	-16.4
L-09	0.1313	0.0015	4.283	0.054	0.2367	0.0027	0.68	259	6224	0.04	2 115	40	-35.3
L-10	0.1203	0.0014	3.064	0.040	0.1847	0.0022	0.68	279	12628	0.02	1 961	42	-44.3
L-11	0.1070	0.0012	3.982	0.050	0.2699	0.0031	0.68	553	5505	0.10	1 749	42	-11.9
L-12	0.1288	0.0015	4.258	0.057	0.2398	0.0028	0.68	545	12110	0.05	2 081	42	-33.4
L-13	0.1265	0.0016	6.561	0.092	0.3762	0.0045	0.68	375	362	1.04	2 0 5 0	44	0.4
L-14	0.1216	0.0015	2.890	0.037	0.1723	0.0019	0.66	1176	14454	0.08	1 980	43	-48.2
L-15	0.1238	0.0017	3.397	0.054	0.1989	0.0026	0.68	1029	20266	0.05	2 013	48	-41.9
L-16	0.1265	0.0014	6.464	0.081	0.3708	0.0043	0.68	350	299	1.17	2 0 4 9	39	-0.8
L-17	0.1146	0.0013	4.235	0.058	0.2680	0.0033	0.69	272	4264	0.06	1 873	42	-18.3
L-18	0.1265	0.0015	6.599	0.090	0.3783	0.0046	0.69	342	314	1.09	2 050	42	0.9
L-19	0.1352	0.0019	6.243	0.091	0.3350	0.0037	0.64	49	3066	0.02	2 166	49	-14.0
L-20	0.1639	0.0019	8.674	0.109	0.3838	0.0043	0.67	27	2027	0.01	2 496	39	-16.1
L-21	0.1260	0.0015	6.563	0.089	0.3777	0.0046	0.69	631	376	1.68	2 0 4 3	42	1.1
L-22	0.1222	0.0015	4.316	0.064	0.2561	0.0033	0.69	90	5056	0.02	1 989	45	-26.1
L-23	0.1140	0.0015	2.574	0.039	0.1638	0.0020	0.67	114	5783	0.02	1 863	48	-24.4
L-24	0.1435	0.0017	8.468	0.119	0.4279	0.0053	0.69	81	1074	0.08	2 270	42	1.2
L-25	0.1106	0.0014	2.831	0.041	0.1856	0.0023	0.68	596	16190	0.04	1 810	45	-39.4
L-26	0.1414	0.0020	8.397	0.130	0.4306	0.0050	0.65	41	656	0.06	2 245	50	2.8
L-27	0.1270	0.0016	6.713	0.099	0.3833	0.0048	0.68	431	468	0.92	2 057	46	1.7
L-28	0.2032	0.0038	10.229	0.211	0.3652	0.0052	0.65	144	4178	0.03	2 851	61	-29.6
L-29	0.1269	0.0015	6.980	0.095	0.3990	0.0048	0.68	260	222	1.17	2 055	43	5.3
L-30	0.1326	0.0016	4.274	0.056	0.2337	0.0027	0.68	332	8008	0.04	2 133	41	-36.5
L-31	0.1180	0.0015	2.298	0.033	0.1413	0.0017	0.67	175	8340	0.02	1 925	47	-29.7
L-32	0.2159	0.0029	10.282	0.158	0.3455	0.0044	0.67	131	376	0.35	2 950	44	-35.1
L-33	0.1630	0.0022	8.834	0.130	0.3932	0.0048	0.67	46	1671	0.03	2 486	45	-14.0
L-34	0.1335	0.0016	5.252	0.073	0.2854	0.0035	0.68	355	8175	0.04	2 144	43	-24.5
L-35	0.1438	0.0019	8.340	0.117	0.4208	0.0050	0.67	255	1767	0.14	2 273	45	-0.4
L-36	0.1019	0.0013	3.066	0.044	0.2183	0.0027	0.67	473	5558	0.09	1 658	48	-23.2
L-37	0.1261	0.0017	4.798	0.065	0.2761	0.0030	0.64	341	4716	0.07	2 0 4 3	48	-23.1
L-38	0.2094	0.0026	11.678	0.160	0.4046	0.0048	0.68	155	1800	0.09	2 900	40	-24.5
L-39	0.1410	0.0022	5.323	0.090	0.2738	0.0035	0.66	263	6269	0.04	2 240	54	-30.3
L-40	0.1480	0.0024	7.671	0.133	0.3759	0.0049	0.66	37	3462	0.01	2 323	54	-11.5
L-41	0.1220	0.0020	3.343	0.057	0.1988	0.0025	0.65	712	11 893	0.06	1 985	57	-41.1
L-42	0.1230	0.0016	4.606	0.065	0.2716	0.0032	0.66	358	4140	0.09	2 000	46	-22.5
M-01	0.1485	0.0017	7.446	0.081	0.3637	0.0036	0.65	45	1238	0.04	2 329	38	-14.1

Таблица 3. Результаты U-Pb изотопного анализа (LA-ICP-MS) циркона мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов TAR-1

ГЕОХИМИЯ

том 67 № 10 2022

913

914

Таблица 3. Окончание

Номер		Изо	топные от	ношен	ия		DI	Содер	жание	T 1 (11	Возраст, мл	ін лет	D. ~
точки	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±lσ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±lσ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	Rho	Th, мкг/г	U, мкг/г	Th/U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	$\pm 2\sigma$	D, %
M-02	0.1169	0.0013	4.901	0.064	0.3040	0.0037	0.69	721	5885	0.12	1 910	41	-10.4
M-03	0.1056	0.0012	3.751	0.045	0.2576	0.0029	0.68	391	4635	0.08	1 725	40	-14.4
M-04	0.1192	0.0014	5.412	0.068	0.3294	0.0037	0.68	405	2295	0.18	1 944	41	-5.6
M-05	0.1128	0.0013	4.817	0.059	0.3097	0.0034	0.67	329	3890	0.08	1 845	41	-5.7
M-06	0.1250	0.0014	6.855	0.086	0.3979	0.0046	0.68	171	2800	0.06	2 0 2 8	40	6.5
M-07	0.1420	0.0016	8.237	0.099	0.4208	0.0045	0.67	178	2410	0.07	2 251	40	0.6
M-08	0.1263	0.0014	6.570	0.079	0.3772	0.0042	0.68	180	213	0.85	2 0 4 8	39	0.7
M-09	0.1226	0.0014	5.358	0.066	0.3170	0.0036	0.68	213	3310	0.06	1 994	40	-11.0
M-10	0.1182	0.0016	2.938	0.042	0.1804	0.0021	0.66	2067	10881	0.19	1 928	47	-44.6
M-11	0.0982	0.0012	2.561	0.033	0.1892	0.0021	0.67	345	4855	0.07	1 589	45	-29.7
M-12	0.1337	0.0016	5.054	0.067	0.2742	0.0032	0.67	1126	9267	0.12	2 146	42	-27.2
M-13	0.1457	0.0018	6.921	0.096	0.3446	0.0041	0.67	832	6645	0.13	2 296	43	-16.8
M-14	0.1180	0.0017	5.122	0.069	0.3147	0.0030	0.62	423	1606	0.26	1 927	51	-8.5
M-15	0.1244	0.0013	6.333	0.067	0.3693	0.0038	0.66	501	2168	0.23	2 0 2 0	37	0.3
M-16	0.1228	0.0014	6.068	0.080	0.3585	0.0043	0.69	490	5474	0.09	1 997	41	-1.1
M-17	0.1286	0.0014	5.625	0.063	0.3173	0.0032	0.66	475	3833	0.12	2 078	39	-14.5
M-18	0.1139	0.0013	4.278	0.052	0.2724	0.0031	0.68	230	3655	0.06	1 863	40	-16.6
M-19	0.1761	0.0019	7.133	0.081	0.2939	0.0032	0.68	474	4613	0.10	2 616	35	-36.5
M-20	0.0498	0.0006	0.357	0.004	0.0519	0.0006	0.67	587	2433	0.24	187	53	5.3
M-21	0.1197	0.0014	6.204	0.081	0.3759	0.0043	0.67	336	3485	0.10	1 952	43	5.4
M-22	0.1049	0.0012	3.882	0.050	0.2683	0.0030	0.67	700	5377	0.13	1 713	44	-10.6
M-23	0.1113	0.0014	4.545	0.062	0.2964	0.0035	0.67	594	5980	0.10	1 820	44	-8.1
M-24	0.1265	0.0015	4.784	0.064	0.2743	0.0032	0.68	420	7193	0.06	2 0 4 9	43	-23.7
M-25	0.1021	0.0012	3.772	0.048	0.2680	0.0029	0.66	330	5518	0.06	1 662	44	-7.9
M-26	0.1676	0.0019	10.528	0.123	0.4556	0.0047	0.65	107	1050	0.10	2 534	39	-4.5
M-27	0.1263	0.0015	6.606	0.080	0.3793	0.0041	0.66	178	3285	0.05	2 0 4 7	41	1.3
M-28	0.1114	0.0013	4.010	0.049	0.2612	0.0028	0.66	401	6363	0.06	1 822	43	-17.9
M-29	0.1168	0.0013	5.855	0.068	0.3638	0.0040	0.67	975	3782	0.26	1 907	39	4.9
M-30	0.0949	0.0011	2.488	0.032	0.1904	0.0022	0.67	434	6586	0.07	1 524	45	-26.3
M-31	0.1172	0.0016	5.798	0.076	0.3587	0.0037	0.64	229	2906	0.08	1 914	48	3.2
M-32	0.1387	0.0018	5.393	0.075	0.2820	0.0033	0.67	754	12304	0.06	2 211	45	-27.6
M-33	0.1113	0.0013	4.945	0.061	0.3223	0.0036	0.67	361	6870	0.05	1 820	42	-1.0
M-34	0.1205	0.0014	6.416	0.077	0.3863	0.0041	0.66	194	2486	0.08	1 963	41	7.3
M-35	0.1190	0.0014	6.057	0.077	0.3691	0.0042	0.67	511	5874	0.09	1 941	42	4.3
M-36	0.1205	0.0016	5.184	0.070	0.3122	0.0035	0.65	392	2108	0.19	1 962	47	-10.7
M-37	0.1119	0.0013	4.984	0.064	0.3232	0.0037	0.67	353	5227	0.07	1 829	43	-1.3
M-38	0.1186	0.0014	5.401	0.070	0.3304	0.0039	0.68	207	3739	0.06	1 935	42	-4.9
M-39	0.1169	0.0014	5.709	0.076	0.3543	0.0042	0.67	650	7293	0.09	1 909	43	2.4
M-40	0.1131	0.0014	5.343	0.065	0.3426	0.0036	0.65	400	4166	0.10	1 850	44	2.7
M-41	0.1041	0.0013	3.960	0.050	0.2761	0.0028	0.64	382	4332	0.09	1 697	48	-7.4
M-42	0.1208	0.0018	5.341	0.086	0.3208	0.0040	0.66	497	7897	0.06	1 967	52	-8.8

Примечание. Rho – коэффициент корреляции погрешностей изотопных отношений ²⁰⁷Pb/²³⁵U и ²⁰⁶Pb/²³⁸U; *D* – степень дискордантности, L – циркон из лейкосомы, M – циркон из меланосомы.



Рис. 7. Диаграмма с конкордией в координатах Аренса–Везерилла (Wetherill, 1956) для циркона из образца мигматитов TAR-1 месторождения Радостное тараташского комплекса: эллипсы с центрами – циркон из меланосомы, пустые эллипсы – циркон из лейкосомы.

не вписывающиеся однозначно в двухстадийную модель эволюции изотопного состава Nd изученных пород и фракций (лейкосома, мезосома, меланосома). Свидетельством тому являются также многочисленные датировки цирконов в интервале от 3.5 до 1.7 млрд лет (Ленных, Краснобаев, 1978б; Тевелев и др., 2015б). Ситуация осложняется наличием детритовых цирконов в железистых осадочных породах тараташской свиты (эвлизитах), добавляющих значения, не имеющие отношения к истории метаморфизма пород и вносящие дополнительный "информационный шум" в данные (Краснобаев и др., 2011; Тевелев, 2015б). Тем не менее, изучение геохимических особенностей состава РЗЭ метаморфических пород, Sm-Nd изотопной системы пород и U-Pb изотопной системы в цирконах позволяет восстановить основные этапы сложной и многостадийной истории формирования пород и мигматитов тараташского комплекса.

1. Рассчитанные по двустадийной модели возрасты Т_{Nd2} для изученных гнейсов тараташского

метаморфического комплекса составляет 3.6– 3.2 млрд лет (табл. 2). Это согласуется с выводом о наличии в составе протолита пород вещества раннего архея. Ронкин Ю.Л. с соавторами, анализируя U-Pb изотопную систему циркона из образца гнейсов тараташского комплекса, получили значение возраста 3504 ± 210 млн лет по верхнему пересечению дискордии с конкордией (Ронкин и др., 2012).

Значения ε_{Nd} (от -4.4 до -10.5) свидетельствуют о преобладающей доле коровой составляющей в изученных глубоко метаморфизованных осадочных породах.

2. Анализ U-Pb системы циркона из пород тараташского комплекса (табл. 3, рис. 7) демонстрирует, что большая часть зерен циркона содержит высокие концентрации урана, и U-Pb система циркона нарушена. Циркон имеет от 1200 ppm до процентных содержаний урана с Th/U = 0.01-0.2(табл. 3). Высокие концентрации урана и тория способствуют переходу кристаллов циркона в некристаллическое состояние. Согласно расчету



Рис. 8. Вероятность распределения возрастов по изотопному отношению 207 Pb/ 206 Pb в цирконах из образца мигматитов TAR-1 месторождения Радостное тараташского комплекса ($D \le 5\%$).

накопленной дозы α-распада для циркона из образца мигматитов TAR-1. большая часть исследованных зерен циркона метамиктные. Так, при накопленной дозе альфа-распадов ~ 1.5×10^{18} расп/г, обнаруживается метамиктная фаза (Zhang, Salje, 2001), а при ~ $(6-8) \times 10^{18}$ расп/г циркон становится полностью метамиктным (Rios et al., 2000). Основная часть зерен попадает в область значений полностью метамиктного циркона. И только низкоурановые зерна циркона попадают в поле полнокристаллического и частично метамиктного циркона. Циркон переходит в метамиктное состояние, если породы находятся близко к поверхности при низкой температуре. В этом случае накапливаются треки, то есть, следы распада радиогенных изотопов U (Tagami, Matsu'ura, 2019).

При метаморфизме, с повышением температуры, происходит отжиг, циркон переходит вновь в кристаллическое состояние, но в таких процессах с большой вероятностью происходит потеря радиогенного Pb. Это связано с тем, что ионный радус нерадиогенного свинца Pb^{+2} , больше, чем ионный радиус радиогенного Pb^{+4} свинца, замещающего U⁺⁴ в процессе радиоактивного распада (Cherniak, Watson, 2001). Катион (Pb⁺⁴) стремится к более устойчивому (Pb⁺²) состоянию, в котором становится практически несовместимым по отношению к кристаллической решетке циркона, что приводит к его потере. Таким образом, после метаморфизма, особенно при высоких содержа-

ниях U и Th, U-Pb изотопная система циркона не остается в равновесии. Потеря радиогенного свинца приводит к понижению значений отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U и ²⁰⁷Pb/²³⁵U, что отражается в смещении точек изотопного U-Pb состава циркона в область ниже линии конкордии на диаграмме Аренса-Везерилла (диаграмме с конкордией, рис. 7). Если дискордантные точки не аппроксимируют с определенностью линию или линии дискордий, геохронологическая интерпретация таких данных затруднена.

В тоже время, по данным, приведенным в табл. 3 и на рис. 7, наблюдается смещение части результатов анализов вверх от конкордии. Для циркона в метамиктном состоянии это явление может быть вызвано микроскопическим, в пределах нескольких микрон, перераспределением Рb и U, т.е. образованием микронеоднородностей, без существенного нарушения изотопных отношений.

При сложности и многостадийности изучаемого процесса построение линий дискордий по результатам анализа метамиктного циркона, приводит к вероятности получения множества пересечений, и, следовательно, оценок возраста, не имеющих геологического смысла и не отвечающее реальным событиям.

U-Pb система циркона в изученных образцах из пород тараташского комплекса не сохранила информацию об архейских событиях. Только



Рис. 9. Диаграммы в координатах Аренса–Везерилла (Wetherill, 1956) для циркона из образца мигматитов TAR-1. а – ранняя популяция циркона (4 зерна из лейкосомы, одно из меланосомы); б – вторая популяция циркона (7 зерен из лейкосомы и одно из меланосомы); б – вторая популяция циркона (7 зерен из лейкосомы и одно из меланосомы). Пунктиром обозначена линия дискордии для N = 8. Жирным выделен эллипс, по которому рассчитан конкордантный возраст для N = 5 (1σ включая ошибки константы распада), P – вероятность конкордантности.

единичные сильно дискордантные точки лежат на линиях, верхние пересечения которых с конкордией заведомо древнее 2.5 млрд лет (рис. 7, табл. 3).

3. Наиболее раннее событие, которое удается идентифицировать в исследованных образцах по изотопно-геохронологическим характеристикам

циркона, происходило в условиях верхов амфиболитовой фации, вероятно, на нисходящей ветви от гранулитовой к верхам амфиболитовой фации. Это событие — амфиболитовый метаморфизм верхов амфиболитовой фации, датируется по пяти кристаллам циркона с высоким содержанием урана и конкордантным значением возраста



Рис. 10. Диаграмма в координатах U-Th для циркона из образца мигматитов TAR-1 месторождения Радостное тараташского комплекса, где 2264 Ма — популяция циркона с конкордантным возрастом 2264 \pm 6 млн лет, 2052 Ма — популяция циркона с конкордантным возрастом 2052 \pm 5 млн лет (включая точки по всем 8 зернам с возрастом 2058 \pm 12 млн лет), 1800—2100 Ма — популяция циркона с конкордантными значениями возрастов, распределенных в интервале 1800—2100 млн лет (рис. 8, табл. 3).

2.26 млрд лет (рис. 8, 9а). Отношение Th/U = 0.1 в этих зернах циркона (рис. 10) указывает на относительно высокую концентрацию водного флюида в момент кристаллизации циркона из расплава (Rubatto et al., 2001; Каулина, 2010), что характерно для условий амфиболитовой фации метаморфизма.

Более ранних метаморфических событий, таких как эпизоды гранулитового метаморфизма 2.7 млрд лет и 2.34 млрд лет пород тараташского комплекса, упоминаемых в работах предшественников (Ленных, Краснобаев, 1978б; Ронкин и др., 2012; Тевелев и др., 2015б) нами в исследованных образцах не установлено.

4. Интервал 2.1-1.8 млрд лет характеризуется наиболее мощным и широко проявленным процессом образования мигматитов в породах тараташского комплекса (Ленных и др., 1978а; Ронкин и др., 2012; Тевелев и др., 2015б). Распределение вероятностей возрастов по отношению ²⁰⁷Рb/²⁰⁶Рb в цирконе из мигматитов фиксирует несколько пиков возрастов (рис. 8). Эти пики соответствуют эпизодам активного проявления процесса метаморфизма и частичного плавления пород. Наиболее ранние мигматиты представляют собой относительно высокотемпературные "сухие" выплавки и слагают лейкосому в плагиоклазовых амфиболитах. Лейкосома представлена тонкими линзовидно-полосчатыми прожилками кварц-плагиоклазового и плагиоклазового состава (обр. TAR-1). Указанные плагиомигматиты формировались в условиях гранулитовой фации метаморфизма 2.06 млрд лет назад (рис. 8, 9б). Плагиоклазовые амфиболиты, в свою очередь, развиваются по пироксеновым кристаллосланцам на стадии перехода от гранулитовой фации к верхам амфиболитовой (Ленных и др., 1978а).

Кристаллы циркона из плагиомигматитов имеют мозаичную, характерную для гранулитового метаморфизма зональность и низкие содержания U (при Th/U = 1) (рис. 6г–6е; рис. 10). В некоторых случаях, наблюдается обрастание зерен циркона более ранних генераций низко-U оболочками, которые имеют такую же мозаичную "гранулитовую" зональность (Harley et al., 2007). Типичный для гранулитов циркон с высокой интенсивностью катодной люминесценции (светлая окраска) и ралиальными трешинами или мозаичной зональностью обрастает более древние ядра (рис. 6а-6в). К сожалению, незначительная ширина этих обрастаний не дала возможности проанализировать их состав и оценить возраст, но мы предполагаем, что он отвечает возрасту зерен циркона, сформированных на сталии гранулитового метаморфизма 2.06 млрд лет (рис. 96). Большая часть кристаллов циркона с низкими содержаниями урана сконцентрирована в лейкосоме. Низкие содержания урана в этом цирконе свидетельствуют о "сухих" условиях плавления пород.

Гранулитовый метаморфизм возраста 2.06 млрд лет, вероятно, без существенного временного перерыва сменяется метаморфизмом верхов амфиболитовой фации – этапом "высокотемпературного диафтореза" по (Ленных и др., 1978а). Этот наиболее мощный фиксируемый по породообразующим минералам этап формирования мигматитов происходил во временном интервале 2.1-1.8 млрд лет. Произведенные геохронологические измерения не позволяют датировать эти события более детально. Тем не менее, данную последовательность метаморфических событий демонстрирует четкое разделение цирконов на две генерации (рис. 10). Первая – с высокими содержаниями U и Th/U отношением равным 0.1–0.3. Вторая генерация имеет низкие содержания U и Th/U равное 1.

Породы на этапе высокотемпературного амфиболитового метаморфизма испытали частичное плавление с образованием расплава гранитного и гранит-диоритового состава. Этот процесс сопровождался высоким давлением флюидов, активным привносом калия и, возможно, перераспределением железа, что выражается в появлении новой генерации кристаллов светлоокрашенного биотита и зеленой роговой обманки (Ленных и др., 1978а).

Высокое давление флюида приводит к кристаллизации зерен циркона с высокими содержаниями U (до первых процентов) и перекристаллизации ядер более древних зерен, имеющих "гранулитовую" оболочку с мозаичной зональностью. Зачастую фрагменты "гранулитовой" оболочки целиком окружены высокоурановым веществом, формирующим затеки в каверны и трещины кристаллов.

В.И. Ленных исследовал состав минералов и распределение компонентов между сосуществующими гранатом и биотитом, а также – гранатом и пироксеном с целью построения минералогических геотермометров и геобарометров для определения *PT*-условий формирования пород тараташского комплекса. Согласно результатам его расчетов, гранулитовый метаморфизм проходил при температурах 700–750°С и давлении 8 кбар. Для высокотемпературных диафторитов амфиболитовой фации эти величины составляют 630–660°С и давление 6–7 кбар (Ленных, 1980).

5. Дальнейшие преобразования метаморфических пород тараташского комплекса происходили в условиях амфиболитовой фации умеренных и низких температур, эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций метаморфизма и не достигали условий кристаллизации циркона (Ленных и др., 1978а).

6. U-Pb-датировки детритовых цирконов из песчанистого матрикса конгломератов и кварцевого песчаника нижней части разреза айской свиты (Романюк и др., 2019) согласуются с полученным значением возраста для циркона из мигматизированных плагиоклазовых амфиболитов, отвечающему стадии гранулитового метаморфизма 2.06 млрд лет. "Гранулитовый" неметамиктный циркон существенно более устойчив, его присутствие в песчаном матриксе закономерно.

Двухстадийный модельный возраст изученных образцов (табл. 2) мигматизированных гнейсов из валунов базальных валунных конгломератов айской свиты нижнего рифея (2016/3; 2016/6) составляет 3.1 млрд лет и входит в диапазон 3.0-3.6 млрд лет возрастов для гнейсов из керна 249.1 и мигматитов TAR-1 из низов разреза радашной толщи. Изотопное отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd на время 2 млрд лет для изученных образцов гнейсов из галек конгломератов айской свиты (2016/3; 2016/6) составляет 0.5098 ($\epsilon_{Nd}(2000) = -5$), для гнейсов из керна 249.1 и мигматитов TAR-1 из низов разреза радашной толщи тараташской серии находится в диапазоне значений 0.5095-0.5098 ($\epsilon_{Nd}(2000) = -5...-10$). Эти результаты находятся в соответствии с геологическими данными, согласно которым галька в конгломератах и материал песчаников айской свиты являются фрагментами пород тараташского комплекса (Тевелев и др., 2015б; Тевелев и др., 2017).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные значения модельного возраста T_{Nd2} от 3.6 до 3.2 млрд лет указывают на присутствие палеоархейского вещества в протолите метаморфических пород тараташского комплекса. Палеоархейский возраст протолита, а также наличие железистых кварцитов на многих уровнях разреза метаморфитов, позволяют рассматривать их как комплексы, тождественные архейским и палеопротерозойским породам фундамента Восточно-Европейского кратона. U-Pb система циркона из пород тараташского комплекса не сохранила информацию об архейских событиях, только полученные единичные дискордантные значения попадают в области древнее 2.5 млрд лет (рис. 7).

Исследования показали, что U-Pb изотопная система циркона мигматитов испытала сильное воздействие наложенных метаморфических процессов. По цирконам из лейкосомы и меланосомы наиболее четко фиксируется два крупных события на рубежах 2.27 и 2.06 млрд лет.

Показано, что основной этап формирования мигматитов попадает во временной интервал 2.1— 1.8 млрд лет и начало этого процесса ассоциировано с процессом гранулитового метаморфизма 2.06 млрд лет. Циркон с таким возрастом концентрируется преимущественно в лейкосоме.

Авторы благодарят Ю.А. Костицына за методические рекомендации и М.А. Иванову за консультации и помощь во время работы на электронном микроскопе в ГЕОХИ РАН.

Работа выполнена по теме Государственного задания лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Каулина Т.В. (2010) *Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах*. Апатиты: КНЦ РАН. 144 с.

Костицын Ю.А., Аносова М.О. (2013) U-Pb возраст экструзивных пород кальдеры Уксичан в Срединном хребте Камчатки — применение лазерной абляции к датированию молодых цирконов. *Геохимия*. (2), 171-179.

Kostitsyn Y.A., Anosova M.O. (2013) U-Pb age of extrusive rocks in the Uxichan caldera, Sredinnyi Range, Kamchatka: Application of laser ablation in dating young zircons. *Geochem. Int.* **51**(2), 155-163.

Костицын Ю.А., Журавлев А.З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия*. (7), 1024-1036.

Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Бушарина С.В., Бережная Н.Г., Нехорошева А.Г. (2011) Цирконология железистых кварцитов тараташского комплекса на Южном Урале. *ДАН*. **437**(6), 803-807.

Ленных В.И., Панков Ю.Д., Петров В.И. (1978а) Петрология и метаморфизм тараташского метаморфического комплекса. *Петрология и железорудные место*-

рождения тараташского комплекса. Свердловск: УНЦ АН СССР, 3-45.

Ленных В.И., Краснобаев А.А. (1978б) Абсолютный возраст метаморфических пород. *Петрология и железорудные месторождения тараташского комплекса*. Свердловск: УНЦ АН СССР. 69-76.

Ленных В.И. (1980) Гранаты Тараташского гранулитового комплекса. *Гранаты метаморфических комплексов Урала*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 3-7.

Петрографический кодекс России. СПб.: ВСЕГЕИ, 2008. 203 с.

Пучков В.Н., Краснобаев А.А., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В., Родионов Н.В., Баянова Т.Б. (2014) Архейские метабазиты в основании рифея Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). *ДАН*. **457**(1), 85-91.

Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.

Ревяко Н.М., Костицын Ю.А., Бычкова Я.В. (2012) Взаимодействие расплава основного состава с вмещающими породами при формировании расслоенного интрузива Кивакка, Северная Карелия. *Петрология*. **20**(2), 115-135.

Романюк Т.В., Кузнецов Н.Б., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Паверман В.И., Горожанин В.М., Горожанина Е.Н. (2019) Локальный источник обломочного материала для пород айской свиты (основание разреза стратотипа нижнего рифея, Башкирское поднятие, Южный Урал) по результатам U-Pb датирования (LA-ICP-MS) детритовых цирконов. *ДАН*. **484**(1), 77-82.

Ронкин Ю.Л., Синдерн С., Лепихина О.П. (2012) Изотопная геология древнейших образований Южного Урала. *Литосфера*. (5), 50-76.

Тевелев Ал.В., Кошелева И.А., Прудников И.А., Хотылев А.О., Тевелев Арк.В. (2015а) Дорифейский тараташский блок Южного Урала: строение и история формирования. Тектоника и геодинамика континентальной и океанической литосферы: общие и региональные аспекты. Материалы XLVII Тектонического совещания. Т. 2. М.: ГЕОС, 202-205.

Тевелев Ал.В., Кошелева И.А., Тевелев Арк.В., Хотылев А.О., Мосейчук В.М., Петров В.И. (2015б) Новые данные об изотопном возрасте тараташского и александровского метаморфических комплексов (Южный Урал). Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. (1), 27-42.

Тевелев Ал.В., Тевелев Арк.В., Федорчук В.А., Хотылев А.О., Кошелева И.А. (2017) Тараташский индентор и его роль в строении Урала. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4 Геология. (1), 3-12.

Шкурский Б.Б., Тевелев Ал.В., Якушик М.А. (2017) Условия мигматизации метаморфитов тараташского комплекса. Граниты и эволюция Земли: мантия и кора в гранитообразовании. Материалы III международной геологической конференции, 28–31 августа 2017 г., Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 356-358.

Cherniak D.J., Watson E.B. Pb diffusion in zircon (2001) *Chem. Geol.* **172**, 5-24.

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of Zircon Textures. *Rev. Mineral. Geochem.* 53, 469-500. Harley S.L., Kelly N.M., Möller A. (2007) Zircon behavior and the thermal histories of mountain chains. *Elements*. **3**(1), 25-30.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**(2), 137-150.

Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L. et al. (2004) The application of laser ablation—inductively coupled plasmamass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geology.* **211**, 47-69.

Keto L.S., Jacobsen S.B. (1987) Nd and Sr isotopic variations of Early Paleozoic oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **84**, 27-41.

Lee J.K.W., Tromp J. (1995) Self-induced fracture generation in zircon. J. Geophys. Res. 100, 17753-17770.

Ludwig K.R. (2008) Isoplot V. 4.15. Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronol. Center, Spec. Publ. \mathbb{N} 4. 76 p.

Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. (2000) Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 2401-2412.

Rubatto D., Williams I.S., Buick I.S. (2001) Zircon and monazite response to prograde metamorphism in the Reynolds Range, Central Australia. *Contrib Mineral Petrol.* **140**, 458-468.

Schaltegger U., Fanning C.M., Günther D. et al. (1999) Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high-grade metamorphism: conventional and in-situ U-Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence. *Contrib Mineral Petrol.* **134**, 186-201.

Sindern S., Hetzel R., Schulte B.A. et al. (2005) Proterozoic magmatic and tectonometamorphic evolution of the Taratash complex, Central Urals, Russia. *Int. J. Earth Sci.* **94**, 319-335.

Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Saunders A.D., Norry M.J. (Eds) *Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**(1), 313-345.

Tanaka T., Togashi S., Kamioka H. et al. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**(3–4), 279-281.

Tagami, T., Matsu'ura, Sh. (2019) Thermal annealing characteristics of fission tracks in natural zircons of different ages. *Terra Nova.* **31**(3), 257-262.

Taylor S.R., McLennan S.M. (2009) *Planetary crusts: Their composition, origin and evolution*. Cambridge: Cambridge University Press. 400 p.

Zhang M, Salje E.K.H. (2001) Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state. *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 3057-3072.

van Achterbergh E., Ryanm C.G., Griffin W.L. (1999) GLITTER: On-line interactive data reduction for the laser ablation ICP-MS microprobe. Proc. the 9th Goldschmidt Conf. Cambridge, Massachusetts, 305.

Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F. et al. (1995) Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace Element and REE Analyses. *Geostand. Newsletters.* **19**, 1-23.

Wetherill G.W. (1956) Discordant uranium-lead ages. Amer. Geophys. Union. 37, 320-326.

ПРЕДВЕСТНИКИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ В ИЗМЕНЕНИЯХ ИОННОГО И ГАЗОВОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД: ОБЗОР МИРОВЫХ ДАННЫХ

© 2022 г. Г. Н. Копылова^{*a*, *}, С. В. Болдина^{*a*}, Ю. К. Серафимова^{*a*}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Единая геофизическая служба Российской академии наук", Камчатский филиал, б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, Камчатский край, 683023 Россия

> *e-mail: gala@emsd.ru Поступила в редакцию 29.12.2021 г. После доработки 24.01.2022 г. Принята к публикации 03.02.2022 г.

Рассматриваются аномалии в изменениях ионного и газового состава подземных вод перед землетрясениями (гидрогеохимические предвестники, далее ГГХП) по данным регулярных наблюдений в 10 самоизливающихся скважинах и источниках в сейсмоактивных районах России (полуостров Камчатка), Узбекистана, Японии и Исландии. С использованием расширенного набора параметров землетрясений показано, что ГГХП проявлялись в течение 1–9 месяцев в ближней и средней зонах очагов землетрясений с $M_w = 5.3 - 7.8$. Такие свойства гидрогеохимических предвестников позволяют их использовать для оценки магнитуды, удаленности, времени и воздействия ожидаемого сейсмического события в районе наблюдений. Представлена модель зарегистрированного предвестника в изменениях ионного состава подземной воды из самоизливающейся скважины, построенная по данным наблюдений за концентрациями анионов и катионов и математической модели смешивания двух контрастных по составу вод в зоне повышенной водопроводимости. На примере одной из скважин выполнены расчеты химического состава смешивающихся вод в водоносной системе и в стволе скважины. С использованием этой модели и данных наблюдений оценены параметры возмущенного состояния системы скважина – водовмещающая порода при подготовке землетрясения – время релаксации импульсов давления воды (t_0) и время движения смешанной воды (τ_0). Морфология и продолжительность ГГХП в изменениях ионного состава воды из скважины определяются соотношением параметров t₀ и t₀. Для развития исследований ГГХП и их использования в прогнозировании землетрясений необходима техническая реконструкция системы гидрогеохимических наблюдений и создание моделей формирования ГГХП в отдельных скважинах.

Ключевые слова: скважина, химический состав подземной воды, землетрясение, магнитуда, гидрогеохимические предвестники, система скважина — водовмещающая порода, концептуальная модель, прогноз землетрясений

DOI: 10.31857/S0016752522100053

введение

Многолетний интерес к изучению аномальных изменений ионно-солевого, изотопного и газового состава подземных вод перед землетрясениями (далее гидрогеохимические предвестники или ГГХП) обусловлен возрастанием опасности сильных сейсмических событий для населения и инфраструктуры урбанизированных территорий. Прогнозирование землетрясений рассматривается как один из способов уменьшения негативных последствий таких событий, поэтому детальным мониторинговым исследованиям предвестников землетрясений в изменениях полей Земли отводится особая роль в оценках места и времени будущих сейсмических событий (Jordan et al., 2011). Перспективы решения задачи надежного прогнозирования землетрясений связываются с использованием больших массивов данных наземных и космических наблюдений для диагностики сигналов в изменениях коррелированности различных природных процессов, предшествующих крупным землетрясениям (Martinelli et al., 2020a). Вместе с тем, такой подход может реализовываться лишь в совокупности с изучением механизмов образования и пространственно-временных закономерностей проявления различных видов предвестников в зависимости от параметров последующих землетрясений, их магнитуд и удаленности от районов наблюдений.

Гидрогеохимические предвестники или ГГХП относятся к классу геохимических предвестников землетрясений, объединяющих совокупность изменений химического состава вод и газов атмосферы, поверхностных и подземных вод в процессе подготовки землетрясений (Thomas, 1988; Cicerone et al., 2009; Wang, Manga, 2010, 2021). Генетическая связь ГГХП с изменениями физикохимического состояния подземных вод, их давлением, температурой и водопроницаемыми свойствами водовмещающих пород в процессе подготовки землетрясений также обуславливает их принадлежность к гидрогеологическим предвестникам землетрясений (Барсуков и др., 1979; Киссин и др., 1982).

Обобщение данных о ГГХП, полученных в различных районах Мира при проведении наблюдений за ионным и, в отдельных случаях, изотопным и газовым составом подземных вод из самоизливающихся скважин и каптированных источников, дает возможность оценить характерные времена проявления ГГХП перед землетрясениями и их связи с параметрами сейсмических событий – величинами магнитуды, эпицентрального расстояния и воздействием в районах проявления ГГХП. Не менее важной задачей является построение адекватных моделей формирования ГГХП в системах наблюдательная скважина — водовмещающая порода для дальнейшего развития исследований аномальных изменений химического состава подземной воды при подготовке землетрясений.

Краткая история исследования ГГХП

Впервые на необходимость наблюдений за химическим составом подземных вод и газов для обнаружения признаков подготовки землетрясений указывалось в работе (Уломов, Мавашев, 1967). В дальнейшем наблюдения за химическим составом подземных вод традиционно включались в национальные программы по прогнозу землетрясений в бывшем СССР, США, Китае, Японии и других странах (Рикитаке, 1979).

В СССР в последней четверти ХХ в. на специально созданных сейсмопрогностических полигонах в районах Средней Азии, Кавказа, Сибири и Дальнего Востока проводились наблюдения за физико-химическими параметрами подземных вод на скважинах и источниках. Сведения об эффектах сейсмичности, в т.ч. описание предполагаемых ГГХП, представлены в коллективной монографии (Гидрогеохимические, 1985). С конца 90-х гг. XX в. гидрогеохимические наблюдения на сейсмопрогностических полигонах были прекращены или проводились эпизодически. Непрерывные наблюдения на сети из нескольких скважин продолжались лишь на полуострове Камчатка, где были получены уникальные данные о предвестниках в изменениях ионного, газового состава и уровня подземных вод перед землетря-

сениями с магнитудами $M_w = 6.5 - 7.8$, и впервые были предложены эмпирические алгоритмы прогнозирования времени таких событий по данным текущих наблюдений (Копылова и др., 1994; Хаткевич, 1994; Копылова, 2001; Хаткевич, Рябинин, 2004). Указанные работы были опубликованы на русском языке и были малоизвестны в мире. В работах (Wang, Manga, 2010, 2021), обобщающих мировые материалы по эффектам сейсмичности в природных системах подземных и поверхностных вод, приводится лишь краткая информация по гидрогеохимическим наблюдениям на полуострове Камчатка по публиканиям (Bella et al., 1998: Biagi et al., 2000, 2000a, 2000b, 2001; Kingsley et al., 2001). Более полное изложение результатов изучения гидрогеохимических предвестников на полуострове Камчатка приводится в работах (Копылова, Болдина, 2019; Kopylova, Boldina, 2020, 2021).

Наблюдения за химическим составом подземных вод и газов для поиска и изучения ГГХП также проводились в Японии (Tsunogai, Wakita, 1995), Китае (Zhou et al., 2020), Исландии (Skelton et al., 2014, 2019), Индии (Reddy et al., 2011), Италии (Barberio et al., 2017; Boschetti et al., 2019; Chiodini et al., 2020; Martinelli et al., 2020), в других странах (Юсупов и др., 2014; Копылова и др., 2020). B pabotax (Thomas, 1988; Wang, Manga, 2010, 2021; Martinelli, 2020; Ingebritsen, Manga, 2014) приводятся наиболее известные мировые данные о геохимических предвестниках, включая данные о ГГХП, и показано, что таких данных сравнительно немного для однозначных выводов об их практической ценности для прогноза землетрясений. Поэтому в качестве первоочередной задачи выдвигалось получение новых достоверных данных о геохимических предвестниках и их последующее обобщение.

В настоящей работе проводится обобщение всех относительно надежных данных о ГГХП, полученных за последние десятилетия, при уточнении и расширении перечня параметров землетрясений, которым они предшествовали. Это позволяет сделать оценки характерных продолжительности и заблаговременности проявления ГГХП до землетрясений и их связей с параметрами будущих землетрясений. Получение таких оценок является первоочередной задачей в обеспечении научного базиса применения ГГХП при прогнозировании землетрясений в режиме реального времени. Кроме этого, детальные данные по изменениям концентраций главных ионов (анионов и катионов) в составе подземной воды при развитии ГГХП в скважинах с естественным режимом самоизлива могут использоваться для определения механизмов формирования ГГХП и построения их концептуальных моделей, расширяя тем самым теоретические представления о процессах в флюидонасыщенной среде сейсмоактивных регионов на стадиях подготовки сильных землетря-

сений. В работах (Копылова, Болдина, 2012; Коpylova, Boldina, 2019, 2021) продемонстрированы примеры таких моделей для зарегистрированных ГГХП с получением количественных оценок возмущенного состояния водоносной системы — времени релаксации импульсов давления и времени движения смешанной воды на стадии подготовки землетрясения. В этих работах полагалось, что определяющими условиями формирования ГГХП являются наличие вод с различным химическим составом в водоносной системе скважины и изменение условий их смешивания в процессе подготовки землетрясения. Аналогичные взгляды на ведущий механизм образования ГГХП в изменениях ионного, изотопного и газового состава волы из скважин и источников приводились в работах других исследователей (Киссин, Стклянин, 1985; Юсупов и др., 2014; Skelton et al., 2019, Wang et al., 2004 и др.).

Отличием настоящей работы от более ранних обзоров по геохимическим эффектам землетрясений (Барсуков и др., 1979; Thomas, 1988; Wang, Manga, 2010, 2021) является то, что в ней не рассматриваются материалы, полученные при наблюдениях за режимом гейзеров, пароводяных скважин на геотермальных месторождениях, грязевых вулканов, рек, ручьев и прочих видов разгрузок высокотемпературных гидротермальных систем. Это обусловлено значительной изменчивостью во времени таких гидрогеологических объектов под влиянием природных и техногенных факторов (Ingebritsen et al., 2001) и недостаточной детальностью наблюдений на них для надежного выделения ГГХП перед отдельными сейсмическими событиями.

В работе также не рассматриваются данные наблюдений за радиоактивным газом радоном, растворенным в подземной воде и содержащемся в почвенном воздухе. Это обусловлено особенностями миграции радона, как радиоактивного газа с небольшой величиной времени полураспада (наиболее стабильный изотоп ²²²Rn имеет период полураспада 3.8 сут). Кроме этого, по радоновым предвестникам землетрясений имеется большое число публикаций (см., например, монографию (Фирстов, Макаров, 2018) и список литературы к ней), в отличие от небольшого числа работ, посвященных предвестникам землетрясений в изменениях ионного и газового состава подземных вод по наблюдениям в самоизливающихся скважинах и постоянно действующих (каптированных) источниках. Нами также не рассматривались предвестниковые эффекты в изменениях концентраций отдельных газов, таких как углекислый газ или водород, вследствие отсутствия данных по изменениям концентраций всей совокупности газов в пробах, отобранных из самоизливающихся скважин.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГГХП

Основу рассматриваемых в обзоре материалов о ГГХП составляют опубликованные данные регулярных наблюдений на скважинах (каптированных источниках), включающих отбор проб воды и газа для определения в них в лабораторных условиях параметров ионного состава воды и газа в подземных водах с температурой 10-94°С и минерализацией 0.24-12 г/л (табл. 1). Продолжительность таких наблюдений составляла не менее первых лет при периодичности отбора проб воды и газа от 3 сут до двух недель. Лишь при таких условиях проведения наблюдений могут выделяться эффекты землетрясений, соответствующие ГГХП перед землетрясениями, как проявление процессов их подготовки, и постсейсмические изменения, вызванные динамическим возлействием сейсмических волн на водоносные системы наблюдательных скважин и источников (Копылова, 2006). С использованием указанных критериев для 9 скважин и одного источника (всего для 10 режимных водопроявлений), расположенных в сейсмоактивных районах полуострова Камчатка, Японии, Республики Узбекистан и Исландии, были рассмотрены данные наблюдений за ионным составом подземных вод и составом газов, в изменениях которых проявлялись ГГХП перед землетрясениями.

При проведении долговременных наблюдений, ориентированных на поиск ГГХП, желательно, чтобы режим наблюдательных скважин был естественным, т.е. не нарушенным эксплуатацией и другими техногенными возмущениями режима подземных вод, гидравлически связанных со скважиной. Такие условия соблюдались в 1986-1998 гг. для трех скважин полуострова Камчатка, в которых ГГХП проявлялись неоднократно. Из публикаций о ГГХП в других регионах следует, что вода из большинства скважин, одновременно с проведением наблюдений, использовалась для водо-и теплоснабжения или в бальнеологии (табл. 1). В таких случаях для выделения ГГХП авторами применялись различные методы одномерного и многомерного статистического анализа временных рядов гидрогеохимических параметров (Копылова и др., 1994; Копылова, Таранова, 2013; Юсупов и др., 2014; Хаткевич, Рябинин, 2004; Віagi et al., 2000, 2000a, 2000b, 2001; Kingsly et al., 2001; Skelton et al., 2019). В настоящей работе в качестве ГГХП рассматриваются визуально выделяемые перед землетрясениями аномалии в изменениях временных рядов гидрогеохимических параметров с учетом имеющейся информации о природных и техногенных воздействиях на режим наблюдательных скважин. Аномалии во временных рядах гидрогеохимических параметров, выделяемые статистическими методами, привлека-

Таблица 1.	Данные (о режимных водопроя	влениях							
Название скважины	Коорди- наты	<u>Глубина, м</u> Открытый интервал, м	Водовмещающие породы: возраст, состав	Характеристика режима; скорость разгрузки, л/с	Темпе- ратура воды, °С	Минера- лизация, г/л	Хими- ческий состав воды*	Газ, состав**	Период наблюдений, периодич- ность	Ссылка
			Полуостров K	амчатка, Петропавл	овск-Кам	чатский г	юлигон			
ΓK-1	53.28° N 158.40° E	<u>1261</u> 400–1261	Q, N, K ₂ , туфы, алевролиты, сланцы	Естественный самоизлив; 0.1	16	10	Cl/Na–Ca	Свободный, СН4-N2		саоштиод)
M-1	53.18° N 158.28° E	600 310-313; 407-410; 553-556	N, туфы	Естественный самоизлив; 1.5	16	0.25	SO4/Ca–Na	Раство- ренный, N ₂	1977— 1998 гг., 1 раз в 3 дня	и др., 2020; Kopylova, Boldina,
Γ-1	53.05° N 158.66° E	2500 1710-1719; 1750-1754; 1790-1799; 2415-2424	Q, диориты K ₂ , сланцы	Естественный самоизлив; < 0.001	10	12	Cl/Na	Свободный, СН ₄ —N ₂		2020)
			Pecnyo	лика Узбекистан, Таи	пкентски	й полигон				
Чаткал	41.57° N 69.79° E	<u>1400</u> 1107–1190	К ₂ , конгломера- ты, песчаники, алевролиты, гли- ны, известняки	Откачка насосом для бальнеоло- гического исполь- зования	46	1.0	HCO ₃ – SO ₄ /Na	Растворенный, N ₂ CO ₂ О ₂	Август 2010 – ноябрь 2013 гг.,	(Копылова
Минора	41.55° N 69.68° E	<u>90</u>	N-Q, пески, гра- вий, глина	Откачка насосом для водоснабжения	15.5	0.8	.д.н	Растворенный, N ₂ -O ₂ -CO ₂	1 раз в 2—4 сутки	
ДАН (Озодбаш)	41.53° N 69.65° E	<u>85</u> 59-68	N-Q, пески, гра- вий, глина	Откачка насосом для водоснабжения	15.2	0.8	Н.Д.	Растворенный, $N_2-O_2-CO_2$		
Озодбаш родник	41.53° N 69.65° E	Свободный самоизлив	РZ, песчаники, галечники, известняки	Естественный самоизлив; 0.08	18	0.9	.д.н	Растворенный, N ₂ 002-С02		
				Япония						
ROK	34.67° N 135.20° E	001	Граниты	Откачка: розлив питьевой воды	н.д.	0.15	HCO ₃ -Cl- SO ₄ /Ca-Na	н.д.	Июнь 1993– апрель 1995 гг., 59 проб	(Tsunogai, Wakita, 1995)
				Исландия						
Húsavík (HU01)	66.05° N 17.34° W	<u>175–1500</u>	Метаморфи- зованные базаль- товые породы	Промышленная откачка воды; 0.5	94	3.0	.д.н	н.д.	2002—2018 гг., 1 раз в неделю (Skelton
Hafralækur (HA01)	65.87° N 17.45° W	<u>100</u> 35-100	Базальтовые лавы, базальто- вые породы	Промышленная откачка воды; 7.7	71–76	0.24	SO4/CI-Na	Н.Д.	2008—2018 гг., е 1 раз в неделю	st al., 2019)
* Указаны а	нионы/кат	ионы с содержанием ≥20	<u>0% ммоль/л; ** указ</u>	аны газы с содержание	em ≥10 o6.	%.				

924

КОПЫЛОВА и др.

лись как полезное подтверждение наличия предвестников перед отдельными землетрясениями.

Данные о землетрясениях, которым предшествовали ГГХП в рассматриваемых скважинах (табл. 1), авторами цитируемых публикаций изначально брались из различных источников, в основном из региональных каталогов землетрясений. Это создавало сложности при сравнении энергетических и других параметров землетрясений из различных регионов.

В настоящей работе при характеристике землетрясений, которым предшествовали ГГХП, используются их параметры по данным мирового каталога USGS [https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/search] с расширением набора параметров за счет включения данных о механизмах очагов (по мировому каталогу GlobalCMT [https://www. globalcmt.org/]), величин максимальных линейных размеров очагов землетрясений по (Ризниченко, 1976) и параметров воздействия землетрясений в районах наблюдательных скважин: интенсивности сотрясений по шкале *MSK*-64 (Медведев и др., 1965), удельной плотности сейсмической энергии e (Wang, 2007) и объемной косейсмической деформации водовмещающих пород (Okada, 1985; Копылова и др., 2010).

Данные об 11-ти землетрясениях, перед которыми проявлялись ГГХП, представлены в табл. 2. Это были наиболее сильные землетрясения за периоды проведения наблюдений (табл. 1). В качестве параметров землетрясений приводятся величины моментных магнитуд M_w , сейсмического момента M_0 , параметры подвижки в очаге и величины максимальных линейных размеров очагов L, км, рассчитанные по формуле $lgL = 0.440M_w - 1.289$ (Ризниченко, 1976).

Для землетрясений района полуострова Камчатка приводятся данные о времени в очаге и величине магнитуды $M_{\rm w}$ по каталогу USGS [https:// earthquake.usgs.gov/earthquakes/search]; определения координат и глубин гипоцентров даны по Региональному каталогу землетрясений Камчатки и Командорских о-вов КФ ФИЦ ЕГС РАН (Чебров и др., 2013) [http://sdis.emsd.ru/info/ earthquakes/ catalogue.php], полученному на уникальной научной установке "Сейсмоинфразвуковой комплекс мониторинга арктической криолитозоны и комплекс непрерывного сейсмического мониторинга Российской Федерации, сопредельных территорий и мира" [https://ckp-rf.ru/usu/ 507436/, http:// www.gsras.ru/unu/]. Для землетрясений Узбекистана, Японии и Исландии использовались данные USGS.

В табл. 3 приведены параметры, характеризующие воздействие землетрясений из (табл. 2) в районах наблюдательных скважин, а также даны оценки продолжительности (T_1) и заблаговременности (T_2) проявления ГГХП перед землетря-

сениями. Величина T₁ показывает максимальную продолжительность аномального изменения гидрогеохимических параметров для отдельной скважины. Величина T₂ соответствует времени от начала гидрогеохимической аномалии до землетрясения. Размерность T₁ и T₂ – месяцы.

Для характеристики воздействия землетрясений в районах скважин (табл. 3), использовались величины эпицентрального расстояния землетрясений до скважин (d_{e} , км), нормированные на максимальный линейный размер очага L (d_{e}/L); величины удельной плотности сейсмической энергии e, Дж/м³, рассчитанные по формуле $\lg d_{\rm e} = 0.48 M_{\rm w} - 0.33 \lg e(d_{\rm e}) - 1.4$ (Wang, 2007; Wang, Manga, 2010); максимальные скорости сейсмических волн V, см/с по (Копылова, Болдина, 2020); величины косейсмической объемной деформации водовмешающих пород в районах скважин D. 10⁻⁹ по (Okada, 1985; Копылова и др., 2010) и интенсивность сотрясений I по шкале MSK-64 (Медведев и др., 1965) по данным макросейсмического каталога КФ ФИЦ ЕГС РАН для камчатземлетрясений [http://sdis.emsd.ru/info/ ских earthquakes/catalogue.php]. Для землетрясений Узбекистана, Японии и Исландии величины І рассчитывались по формуле (Шебалин, 1968):

 $I_{\text{MSK-64}} = bM_{\text{w}} - v \lg (d_e^2 + H^2)^{1/2} + c$, где H - глубина очага, км; b = 1.5, v = 3.5, c = 3.0.

Характеристика данных о ГГХП. Использовались следующие материалы:

— временные ряды данных о ионном составе подземных вод в скважинах ГК-1, М-1 и Г-1 и составе свободного газа из скважины ГК-1 на территории Петропавловск-Камчатского полигона, полуостров Камчатка, полученные Камчатским филиалом Федерального исследовательского центра "Единая геофизическая служба РАН" (КФ ФИЦ ЕГС РАН) в 1986—1998 гг. и выделенные в их изменениях аномалии перед шестью землетрясениями с $M_w = 6.5-7.8$ (Копылова и др., 1994; Копылова, Болдина, 2019; Копылова и др., 2020; Хаткевич, Рябинин, 2004; Коруlova, Boldina, 2020, 2021);

— временные ряды данных наблюдений за составом подземных вод и газов источника Озодбаш и трех скважин на территории Ташкентского полигона, Республика Узбекистан (табл. 1), полученные Сейсмологическим центром Министерства чрезвычайных ситуаций Республики Узбекистан в 2010—2013 гг. и выделенные в их изменениях аномалии перед землетрясением 24 мая 2013 г. с $M_w = 5.3$ (Юсупов и др., 2014; Копылова и др., 2019, 2020);

— опубликованные данные о гидрогеохимических предвестниках перед землетрясением 1995 г. в районе г. Кобе, Япония ($M_w = 6.9$) в скважине ROK (Tsunogai, Wakita, 1995) и в скважинах HU01

							Механизм очага				
Дата	Полоз эпице	жение ентра	<i>Н</i> , км	$M_{ m W}$	$M_0^*,$ H × M × 10 ²⁰	<i>L</i> **, км	азимут прости- рания, °	угол падения,°	угол подвижки, °	диаграмма	
		Полуост	пров Ка	мчатка	, Петропавл	овск-Кам	чатский п	олигон			
6 окт. 1987	52.86° N	160.23° E	33	6.5	0.06	37	208/33	32/58	86/92		
2 марта 1992	52.76° N	160.20° E	20	6.9	0.23	56	213/40	28/62	84/93		
8 июня 1993	51.20° N	157.80° E	40	7.5	2.02	103	207/39	29/61	79/96		
13 нояб. 1993	51.79° N	158.83° E	40	7.0	0.40	62	206/34	31/59	83/94		
1 янв. 1996	53.88° N	159.44° E	0	6.6	н.д.	41	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	
5 дек. 1997	54.64° N	162.55° E	10	7.8	5.3	139	202/39	23/68	74/97		
			Республ	ика Узбе	екистан, Таи	икентски	й полигон	I	I	I	
24 мая 2013	40.91° N	69.17° E	19	5.3	0.001	11	177/69	76/40	53/157		
				Япо	ния, скважин	ia ROK	I	I	I	I	
16 янв. 1995	34.58° N	135.02° E	22	6.9	0.24	56	324/230	70/79	12/160		
					Исландия						
16 сент. 2002	66.94° N	18.46° W	10	5.8	0.006	18	207/302	63/80	-11/-153	0	
21 окт. 2012	66.31° N	18.67° W	10	5.5	0.003	14	182/322	39/58	-57/-114	0	
2 апр. 2013	66.43° N	17.60° W	10	5.3	0.001	11	205/305	66/69	-24/-154		

Таблица 2. Данные о землетрясениях (https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/search, https://www.globalcmt.org/)

*Сейсмический момент; **максимальный линейный размер очага землетрясения по (Ризниченко, 1976).

и НА01 на севере Исландии перед тремя землетрясениями 2002, 2012 и 2013 гг. с $M_w = 5.8, 5.5$ и 5.3 (Skelton et al., 2014, 2019; Wästeby et al., 2014).

Методика гидрогеохимических наблюдений и описание ГГХП

Полуостров Камчатка, Петропавловск-Камчатский полигон (ПКП). На территории ПКП в 1986—1998 гг. проводились наблюдения за химическим составом подземных вод из самоизливающихся скважин ГК-1, М-1, Г-1 с периодичностью один раз в три дня. Определялись физико-химические параметры подземных вод — скорость разгрузки, температура воды, pH, концентрации главных анионов и катионов в составе воды. На газирующей скважине ГК-1 отбирались пробы свободного газа для определения его состава хроматографическим методом. Описание аналитических методов определения гидрогеохимических параметров приводится в (Копылова и др., 1994; Хаткевич, Рябинин, 2004). Относительные ошибки аналитического определения концентраций отдельных ионов и газов составляли 2–10%. В результате таких наблюдений были получены однородные временные ряды параметров подзем-

ПРЕДВЕСТНИКИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ В ИЗМЕНЕНИЯХ

Дата	M _W	<i>d</i> _e *, км	Косейсмическая объемная деформация D**, 10 ⁻⁹	Удельная плотность сейсмической энергии, е, Дж/м ³ Скор сейсмич волны,		Скорость сейсмической волны, V, см/с	Интенсивность сотрясений I по шкале MSK-64***	Т ₁ /Т ₂ , месяцы		
		П	олуостров Камчап	<i>ка,</i> Пет	ропавловск-Камча	тский полигон				
6 окт. 1987	6.5	130 ¹⁾ ; 134 ²⁾	+(11 ¹⁾ ; 9.8 ²⁾)	3.5 ¹⁾ 3.6 ²⁾	0.1 ^{1), 2)}	3.7 ¹⁾ 3.5 ²⁾	5	7/7 ¹⁾ 1/1 ²⁾		
2 марта 1992	6.9	133 ¹⁾ ; 136 ²⁾	+(57 ¹); 50 ²)	2.4 ^{1),2)}	$0.2^{(1), 2)}$	6.6 ¹⁾ 6.4 ²⁾	5-6	9/9 ¹⁾ 1/1 ²⁾		
8 июня 1993	7.5	233 ¹⁾ ; 220 ²⁾	$+(3.6^{1)}; 7.5^{2)})$	2.3 ¹⁾ ; 2.1 ²⁾	0.3 ^{1), 2)}	7.1 ¹⁾ 7.7 ²⁾	5	$\frac{1}{1^{1}}$ $\frac{1}{5^{2}}$		
13 нояб. 1993	7.0	167 ¹⁾ ; 157 ²⁾	+(12 ¹⁾ ; 17 ²⁾)	2.7 ¹⁾ ; 2.5 ²⁾	$0.1^{1)}$ $0.2^{2)}$	5.5 ¹⁾ 6.0 ²⁾	5-6	1/1 ¹⁾ 1/4 ²⁾		
1 янв. 1996	6.6	95 ¹⁾ ; 108 ²⁾ ; 105 ³⁾	н.д.	$2.3^{1}; 2.6^{2}; 2.5^{3}$	0.2 ^{1), 3)} 0.1 ²	$ \begin{array}{r} 6.9^{1)} \\ 5.7^{2)} \\ 6.0^{3)} \end{array} $	4-5	7/7 ¹ 1/3 ²⁾ 5/5 ³⁾		
5 дек. 1997	7.8	308 ^{1),3)}	$+(12^{1)}; 1.0^{3)})$	2.2 ^{1),3)}	0.3 ^{1), 3)}	7.4 ^{1),3)}	5-6	5/5 ¹⁾ 3/3 ³⁾		
	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I									
24 мая 2013	5.3	82 ⁴⁾ ; 79 ⁵⁾ ; 89 ⁶⁾	$-(0.24^{4)}; 0.26^{5)};$ $0.2^{6)})$	7.4 ⁴⁾ ; 7.2 ⁵⁾ ; 8.1 ⁶⁾	$\begin{array}{c} 0.004^{4)}; 0.005^{5)};\\ 0.003^{6)}\end{array}$	$1.1^{4}; 1.2^{5}; \\ 1.0^{6}$	4	(2-6)/9		
	1	I	Я	Іпония, с	кважина ROK	Į		I		
16 янв. 1995	6.9	20	-137	0.4	66.5	74.6	8	5/5		
и и и и и и и и и и и и и и и и и и и										
16 сент. 2002	5.8	110 ⁷⁾	+2.87)	6.0 ⁷⁾	0.01 ⁷⁾	1.67)	4–5	≥0.2/≥0. 2		
21 окт. 2012	5.5	66 ⁷⁾ ; 73 ⁸⁾	$+0.28^{7)},$ $-1.1^{8)}$	4.9 ⁷⁾ ; 5.4 ⁸⁾	$0.02^{7}; 0.01^{8})$	2.2 ⁷); 1.9 ⁸)	4–5	≥2/≥2		
2 апр. 2013	5.3	44 ⁷⁾ ; 62 ⁸⁾	$+(4.1^{7)}, 1.6^{8)})$	4.0 ⁷⁾ ; 5.6 ⁸⁾	0.03 ⁷⁾ ; 0.01 ⁸⁾	3.0 ⁷); 1.7 ⁸)	5 ⁷⁾ ; 4–5 ⁸⁾	≥2/≥2		
	1	1	I	I		1)	2)			

Таблица 3. Характеристика воздействия землетрясений (табл. 1) в районах скважин

*Эпицентральное расстояние землетрясений до скважин: полуостров Камчатка: ¹⁾ – скважина ГК-1; ²⁾ – скважина М-1; ³⁾ – скважина Г-1; Узбекистан: ⁴⁾ – скважина Минора; ⁵⁾ – скважина ДАН и родник Озодбаш; ⁶⁾ – скважина Чаткал; Исландия: ⁷⁾ – скважина Húsavík; ⁸⁾ – скважина Hafralækur;

** Оценки косейсмической объемной деформации в районах скважин *D* получены авторами по методике, описанной в (Копылова и др., 2010), с использованием алгоритма (Okada, 1985); знаки перед числами обозначают "+" – расширение, "–" – сжатие;

сжитис, *** Интенсивность сотрясений I_{MSK-64} для скважин полуострова Камчатка приводится по данным макросейсмического каталога землетрясений КФ ФИЦ ЕГС РАН (Чеброва и др., 2020) (http://sdis.emsd.ru/info/earthquakes/macrosei.php); для других районов величины I_{MSK-64} рассчитаны по формуле из (Шебалин, 1968) (см. текст).

ных вод, в которых проявились аномальные изменения перед шестью землетрясениями 1987— 1997 гг. (табл. 2). Исходные временные ряды и описание гидрогеохимических предвестников представлены в (Копылова и др., 1994; Хаткевич, Рябинин, 2004; Копылова и др., 2018; Копылова, Болдина, 2019; Коруlova, Boldina, 2020, 2021).

В скважине ГК-1 (табл. 1) предвестник проявлялся в понижении концентрации хлорид-иона в течение 1-9 мес. перед всеми шестью землетрясениями (табл. 2, 3). В работе (Копылова и др., 1994) регулярное понижение концентрации Cl- в воде из скважины перед землетрясениями и повышение после землетрясений объяснялось разбавлением глубинных минерализованных вод пресными водами из приповерхностных горизонтов на стадиях подготовки землетрясений и увеличением притока минерализованных вод на постсейсмической стадии. Перед землетрясением 02.03.1992 г. (табл. 2, 3) также наблюдалось увеличение дисперсии и изменение средних концентраций свободных газов в течение двух месяцев, свидетельствующее об увеличении доли газов воздушного происхождения – азота и аргона и уменьшении доли газов "глубинного" генезиса – метана, гелия и углекислого газа.

В скважине М-1 ГГХП проявлялся в уменьшении концентраций гидрокарбонат-иона и в увеличении концентраций сульфат-иона, натрия, кальция. В скважине Г-1 перед землетрясениями 01.01.1996 г. наблюдалось понижение концентраций хлорид-иона, сульфат-иона, натрия и кальция при повышении концентрации гидрокарбонат-иона, а перед землетрясением 05.12.1997 г. произошло повышение концентраций хлоридиона и натрия и понижение концентрации гидрокарбонат-иона (Хаткевич, Рябинин, 2004; Коруlova, Boldina, 2020, 2021).

Землетрясения, которым предшествовали ГГХП, происходили на эпицентральных расстояниях $d_e = 95-308$ км, имели величины $M_w = 6.5-7.8$ и сопровождались сотрясениями ин-тенсивностью $I_{\rm MSK-64} = 4-6$ баллов (табл. 2, 3). По механизмам очагов пять из шести землетрясений являются типичными субдукционными взбросами с небольшими сдвиговыми компонентами. Площадки разрывов в очагах были ориентированы вдоль простирания полуострова Камчатка и по ним происходили субвертикальные смещения северо-западных висячих крыльев. Расчетные величины объемной косейсмической деформации водовмещающих пород в районах скважин при таких землетрясениях составляли от первых единиц до $(50-60) \times 10^{-9}$, характер деформации соответствовал объемному расширению. Время и заблаговременность проявления ГГХП в различных скважинах изменялись от менее одного месяца до 9 месяцев (табл. 3).

Гидрогеохимические наблюдения в Республике Узбекистан, Ташкентский полигон. Изучение гидрогеохимических предвестников в Узбекистане проводятся более 60-ти лет и являются пионерскими в мире (Уломов, Мавашев, 1967). В работе используются данные наблюдений в августе 2010-ноябре 2013 гг. (табл. 1) на трех скважинах и источнике Озодбаш на территории Приташкентского артезианского бассейна. Отбор проб воды и лабораторное определение содержаний в воде хлорид- и гидрокарбонат-ионов, величин pH, Eh и хроматографический анализ растворенных в воде газов (гелий, водород, азот, кислород и углекислый газ) проводился с периодичностью 2 раза в неделю. Данные наблюдений представлены в (Копылова и др., 2020).

24 мая 2013 г. вблизи Ташкентского полигона произошло землетрясение с $M_{\rm w} = 5.3, d_{\rm e} = 80-90$ км (табл. 2, 3). Перед этим землетрясением проявились аномальные повышения концентраций углекислого газа, гелия, водорода и понижения концентраций азота и кислорода, превышающие диапазон их фоновой изменчивости за многолетний период. Длительности аномалий по различным параметрам (T_1) изменялись от 2 до 5.5 мес. при величинах экстремальных амплитуд до 150-800% по отношению к фоновым вариациям; заблаговременность проявления аномалий (Т₂) перед землетрясением составляла около девяти месяцев (Юсупов и др., 2014). Такие проявления предвестников были обусловлены увеличением в газовой разгрузке доли гелия, водорода и углекислого газа, поступающих из изолированных пустот в минеральном скелете водовмещающих пород при развитии микротрещиноватости, и уменьшением доли воздушных газов кислорода и азота (Юсупов и др., 2014; Копылова и др., 2019, 2020).

Япония (по Tsunogai, Wakita, 1995). После разрушительного землетрясения 16.01.1995 г в г. Кобе (табл. 2, 3) сотрудниками лаборатории химии землетрясений Токийского университета осушествлялся сбор из торговой сети бутылок питьевой воды из скважины ROK (табл. 1), расположенной в 20 км от эпицентра. Всего было собрано и проанализировано 72 одиночных и двойных проб воды, включающих 59 проб с различными датами за период с 5 июня 1993 по 13 января 1995 гг., предшествующий землетрясению. В изменениях концентрации хлорид-иона, измеренного с высокой точностью (случайные ошибки определения менее 0.3%, точность 3%), обнаружено монотонное повышение в течение августа 1994 – первой половины января 1995 гг. с максимумом 13 января 1995 г.

Продолжительность и заблаговременность аномального повышения концентраций хлориди сульфат-ионов в воде скважины ROK перед землетрясением 16.01.1995 г. составила 5 мес. Авторы (Tsunogai, Wakita, 1995) объясняют ГГХП внедрением в грунтовые воды, вскрытые скважиной, трещинных вод из нижезалегающего водоносного горизонта с подземной водой, обогащенной хлоридно-сульфатной составляющей. В качестве механизма такого процесса рассматривается увеличение проницаемости водовмещающих пород за счет развития в них микротрещиноватости на стадии подготовки землетрясения.

Исландия (по Skelton et al., 2019). Коллективом швелских и исланлских исследователей провелены гидрогеохимические наблюдения в скважинах Северной Исландии НU01 и НА01 в течение 16 и 10 лет (табл. 1). Отбор проб воды производился с периодичностью один раз в неделю. Перед и в процессе отбора водных проб из стволов скважин промышленный водоотбор из них останавливался на некоторое время для стабилизации гидродинамического и гидрогеохимического режима. В пробах воды определялись изотопы кислорода δ^{18} О, водорода δ^2 Н и концентрации широкого набора анионов и катионов. Исслелование отличает высокая точность аналитического определения компонентов состава воды в течение всего времени наблюдений; ошибки анализов составляли $\pm 0.6\%$ для определений δ^2 H, $\pm 0.1\%$ для δ^{18} O и $\pm 2\%$ для анионов и катионов.

В связи с тремя землетрясениями (табл. 2, 3) были обнаружены гидрогеохимические аномалии, подтвержденные статистическими методами. Авторами работы (Skelton et al., 2019) описаны три вида гидрогеохимических аномалий, в т.ч. монотонные предсейсмические изменения концентраций Na, Si, K, δ^{18} O и δ^2 H, выделенные в гидрогеохимические предвестники, а также скачкообразные и длительные монотонные изменения химического состава воды после землетрясений. Предсейсмические изменения (ГГХП) проявились в течение времени более 2 месяцев. Были предложены механизмы гидрогеохимических эффектов в процессе подготовки и реализации землетрясений за счет различной скорости и интенсивности смешивания вод из различных источников при развитии микротрещинообразования в водовмещающих породах. Также отмечалась возможность влияния вторичного минералообразования при изменениях взаимодействия в системе вода-порода.

СВЯЗЬ ГГХП С ПАРАМЕТРАМИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ

Представленные в табл. 1—3 данные о гидрогеохимических предвестниках в отдельных наблюдательных скважинах и унифицированный набор параметров последующих землетрясений позволяют рассмотреть связь проявлений ГГХП с величинами магнитуд M_w , эпицентральных рас-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022



Рис. 1. Распределение гидрогеохимических предвестников землетрясений в зависимости от величин магнитуды M_w и эпицентрального расстояния d_e последующих землетрясений (табл. 2, 3): 1-3 - скважины полуострова Камчатка: 1 – скважина ГК-1, 2 – скважина М-1, 3 – скважина Г-1; 4–6 – водопроявления Ташкентского полигона, Узбекистан: 4 – источник Озодбаш и скважина ДАН, 5 – скважина Минора, 6 – скважина Чаткал; 7–8 – скважины Исландии: 7 – Нúsavík (HU01), 8 – Наfralækur (HA01); 9- скважина ROK, Япония. Наклонными тонкими линиями показаны расчетные величины удельной плотности сейсмической энергии (е) в зависимости от величины магнитуды и эпицентрального расстояния землетрясений. Жирными прерывистыми линиями показаны величины одного (1L) и пяти (5L) максимальных линейных размеров очагов землетрясений по (Ризниченко, 1976).

стояний землетрясений до скважин d_e с учетом интенсивности сейсмического воздействия по величине удельной плотности сейсмической энергии *е* в районах наблюдений. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 1.

При построении диаграммы (рис. 1) использовались примеры подобных диаграмм из работ (Wang, 2007; Wang, Manga, 2010), с помощью которых авторами анализировались явления разжижения водонасыщенных осадочных пород, ко- и постсейсмические процессы в поверхностных и подземных водах при воздействии сейсмических волн, излучаемых из очага землетрясения. Было показано, что величина *е* может использоваться в качестве метрической характеристики возникновения некоторых постсейсмических флюидодинамических процессов. В частности, разжижение осадочных отложений, инициация нестационарной фильтрации подземных вод и проявления устойчивых ("sustained") смещений уровня воды в скважинах в результате землетрясений контролируются определенными диапазонами величин *e*.

На рис. 1 проводится сопоставление проявлений гидрогеохимических предвестников в четырех сейсмоактивных регионах с параметрами последующих землетрясений M_w и d_e и их воздействием в районах наблюдений по величине е. Такой способ представления связи между ГГХП и параметрами землетрясений позволяет давать оценки величин магнитуды и удаленности ожидаемого землетрясения по данным о гидрогеохимическом предвестнике, а также интенсивности ожидаемого землетрясения в районах наблюдения гидрогеохимических аномалий. Ранее аналогичные по построению диаграммы приводились в работах (Kopylova, Boldina, 2020, 2021) для оценки связи гидрогеодинамических и гидрогеохимических предвестников землетрясений по данным наблюдений в скважинах на территории полуострова Камчатка. Диаграмма на рис. 1 представлена впервые для совокупности данных о ГГХП в четырех регионах с учетом особенностей их проявления в отдельных наблюдательных скважинах.

B paбotax (Tsunogai, Wakita, 1995; Wang, 2007; Wang, Manga, 2010, 2021 и др.) при оценке области проявления различных видов предвестников и постсейсмических эффектов используются понятия ближней (near), промежуточной (intermediate) и дальней (far) зоны очагов землетрясений. В работе (Копылова и др., 2020) эти понятия были конкретизированы и было принято, что расстояние (в км), отсчитываемое от эпицентра землетрясения и равное одному максимальному линейному размеру его очага (1L) ограничивает ближнюю область очага землетрясения, а расстояние $1L < d_e < (5-10)L$ ограничивает промежуточную область очага землетрясения. Соответственно, районы, расположенные на эпицентральных расстояниях $d_e > 10L$, находятся в дальней зоне очага землетрясения. Такое определение ближней, промежуточной и дальней зоны очагов землетрясений находится в соответствии с их качественными оценками (зона очага, несколько длин очага и более нескольких длин очага), данными в цитируемых работах. На рис. 1 показаны размеры областей, соответствующих одному (1L) и пяти (5L) линейным размерам очагов землетрясений, в зависимости от величины магнитуды землетрясения по (Ризниченко, 1976). По данным о ГГХП, приведенным в табл. 3 и на рис. 1, их проявления приурочены к ближней и средней зонам очагов землетрясений для которых величина $d_{\rm e}/L = 0.4 - 8.1.$

КОНЦЕПТУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАБЛЮДЕННЫХ ГГХП

Результаты анализа гидрогеохимических предвестников в четырех сейсмоактивных районах демонстрируют их связь с наиболее сильными землетрясениями (рис. 1), а также индивидуальные особенности проявлений ГГХП в отдельных скважинах. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость создания моделей формирования гидрогеохимических предвестников для каждой наблюдательной скважины, в которой они проявлялись. Разработка таких моделей, названных концептуальными моделями формирования наблюденных ГГХП, включает представление о ведущем механизме образования гидрогеохимического предвестника в водоносной системе и стволе наблюдательной скважины и описание процесса его формирования с использованием данных наблюдений (Kopylova, Boldina, 2019, 2020, 2021).

В работе (Thomas, 1988) были рассмотрены пять гипотетических механизмов образования геохимических аномалий, возникающих при подготовке землетрясений. С привлечением данных лабораторных экспериментов и полевых наблюдений, автор пришел к заключению, что модель смешивания вод различного химического состава в подземных водоносных системах, гидравлически связанных со скважиной, является наиболее универсальной для объяснения гидрогеохимических аномалий в составе подземных вод. Авторы публикаций, в которых описываются ГГХП, также отводят этому процессу первостепенную роль. В частности, в работе (Skelton et al., 2019) с использованием геохимических методов, были обоснованы источники смешивания вод различного состава при образовании ГГХП в воде из скважин HU01 и HA01 (табл. 1). В качестве таких источников рассматриваются метеорные воды, морские воды и изменение состава смешанных вод при взаимодействии с новообразованными (свежими) поверхностями в горных породах в результате микротрещинообразования на стадиях подготовки землетрясений.

Ниже рассматриваются примеры построения моделей, зарегистрированных ГГХП в скважинах М-1 и ГК-1 (табл. 1), которые функционировали в 1987—1998 гг. в условиях естественного самоизлива, и в которых однотипные ГГХП были зарегистрированы неоднократно (Копылова и др., 2020; Kopylova, Boldina, 2020) (табл. 3).

Механизм и условия образования ГГХП. Образование аномалий химического состава воды и газа из скважин перед землетрясениями (табл. 2, 3) происходят в результате изменения условий смешивания вод разного состава в водоносной системе, питающей скважину. Причинами этого могут быть изменения гидродинамических условий в водоносной системе или изменения трещиннопоровой емкости водовмещающих пород при развитии в них микротрещиноватости, а также возникновение других факторов, изменяющих физикохимическое взаимодействие подземных вод, газов и водовмещающих пород.

При создании модели гидрогеохимических аномалий, развивающихся в реальном времени, необходимо учитывать локальные геолого-гидрогеологические условия и технические особенности наблюдений (Kopylova, Boldina, 2019, 2021). Для каждой скважины необходимо оценить объем воды в ее стволе (V, M^3) и время его разгрузки при свободном самоизливе (T = 0.001 V/O, с, здесь Q – дебит, дм³/с). Объем воды в стволе скважины обычно составляет от единиц до десятков м³, расход воды — от $n \times 0.01$ до $n \times 0.1$ дм³/с, здесь n = 1, 2...9. Таким образом, время полного водообмена в стволе скважины Т может составлять от нескольких часов до первых лет. Величину Т необходимо учитывать при оценке длительности развития гидрогеохимической аномалии в водоносной системе скважины, поскольку такая длительность может быть равной или превышающей величину Т.

Для скважин М-1 и ГК-1 величины V = 7.3 и 16.2 м³ и T = 1.0–1.6 ч и 1.9 сут соответственно (Копылова, Болдина, 2012), и для них при построении модели гидрогеохимического предвестника, развивающегося в течение суток–десятков суток, временем полного водообмена в стволе скважины можно пренебречь. В то же время для скважин с временем полного водообмена *T*, равного первым годам, построение модели ГГХП за счет смешивания вод контрастного состава в водоносной системе является более сложным вопросом.

При создании модели аномальных изменений концентраций ионов в составе воды необходимо учитывать интервал отбора проб (Δt), относительную погрешность химического анализа отдельных компонентов состава воды — (Δ_i) и погрешность химического анализа состава воды в отобранных пробах (O).

Пусть x_i — аналитически определенная концентрация *i*-го компонента состава воды, мг/л; Δ_i — относительная погрешность определения x_i , %. В этом случае концентрация компонента X_i может принимать множество значений в диапазоне

$$X_i = x_i \pm 0.01 \Delta_i x_i. \tag{1}$$

Вода в пробах из скважин представляет собой слабоминерализованный раствор, состоящий из воды и положительно и отрицательно заряженных ионов (катионов K^+ и анионов A^-). Когда концентрации A^- и K^+ выражены в ммоль/л, условие электрической нейтральности раствора выражается как

$$\Sigma K_i^+ = \Sigma A_i^-. \tag{2}$$

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

Формула (2) обычно служит критерием правильности определения ионного состава воды в отобранных пробах. Погрешность химического анализа ионного состава воды определяется соотношением $O = |\Sigma K^+ - \Sigma A^-|/|(\Sigma K^+ + \Sigma A^-)| \times 100\%$. Химический анализ считается правильным и может быть использован по назначению при $O \le 5$ –10% в зависимости от минерализации и сложности химического состава воды (Лаптев, Соколов, 1962).

Математическая модель. Гидродинамический анализ смешивания двух вод разного состава в зоне повышенной проницаемости (проводимости) в водовмещающих породах для фоновых и возмущенных условий впервые был рассмотрен в работе (Wang et al., 2004), в которой разработанный подход был применен для объяснения постсейсмического понижения электропроводности воды из скважины КАТ в Грузии. В работе (Копылова, Воропаев, 2006), предложенная в работе (Wang et al., 2004) математическая модель была адаптирована для анализа постсейсмических повышений концентрации хлорид-иона в воде Пиначевского источника на полуострове Камчатка. В указанных публикациях было показано, что в возмущенных условиях изменение величины индикаторного показателя химического состава воды (ИП), в частности, электропроводности или концентрации хлорид-иона в смешанной воде из скважины или источника, можно описать зависимостью:

$$\delta\sigma(t) = \pm \delta\sigma_0 \frac{e^{(-t/t_0)} - e^{(-t/\tau_0)}}{(1 - \tau_0/(t_0)(\tau_0/t_0))^{\tau_0/(t_0 - \tau_0)}},$$
 (3)

где $\delta\sigma(t)$ — изменение величины ИП во времени (для ионов — концентрация, мг/л); $\pm \delta\sigma_0$ — амплитуда изменения ИП во время развития аномалии, "+" — при увеличении ИП, "положительная аномалия", "—" — при уменьшении ИП, "отрицательная аномалия"; t_0 — продолжительность релаксации импульса давления в водоносной системе, сут; τ_0 продолжительность течения смешанной воды в водоносной системе и в стволе скважины, сут.

Параметры t_0 и τ_0 характеризуют нарушенное гидродинамическое состояние водоносной системы, гидравлически связанной со скважиной, как при подготовке землетрясения, так и на постсейсмической стадии после динамического воздействия сейсмических волн. При этом величины t_0 и τ_0 могут принимать разные значения на преди постсейсмической стадиях.

При проявлении гидрогеохимической аномалии в изменениях нескольких показателей ионного состава воды из скважины величины $\delta \sigma_0$ для каждого аниона и катиона оцениваются по данным наблюдений. Величины t_0 и τ_0 определяются подбором при минимальном расхождении между



Рис. 2. Скважина М-1. (а) – изменения концентраций ионов HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ в воде из скважины при подготовке и реализации землетрясения 2 марта 1992 г. (вертикальная стрелка) и результаты расчетов проявления ГГХП в изменениях отдельных ионов по (3) при $t_0 = 20$ дней и $\tau_0 = 50$ дней. Серые линии – данные наблюдений, серые пунктирные линии – границы интервалов концентраций с учетом относительной ошибки определения Δ_i по (1), черные линии – расчетные концентрации; $\delta\sigma_0$ – максимальная амплитуда изменения концентрации на стадии подготовки землетрясения, Δ – относительная ошибка аналитического определения концентрации иона. (б) – изменения абсолютных значений разности между измеренными и расчетными величинами концентрации (сплошные линии) в сравнении с двойной ошибкой определения Δ_i при определении каждой величины концентрации (пунктирная линия).

расчетными и наблюденными значениями для всех ИП, например, для всех анионов и катионов в случае проявления аномалий в изменениях их концентраций перед землетрясением или после воздействия сейсмических волн.

Ниже с использованием изложенного подхода и формулы (3) рассматриваются концептуальные модели образования аномалий ионного состава воды из скважин М-1 (рис. 2) и ГК-1 (рис. 3) в период землетрясения 2 марта 1992 г., $M_w = 6.9$ (табл. 2, 3). Данные о локальных гидрогеологических условиях и химическом составе воды из этих скважин приводятся в табл. 1 и более подробно в работах (Копылова, Болдина, 2012; Коруlova, Boldina, 2021).

Скважина М-1 глубиной 600 м вскрывает трещинно-жильные подземные воды в туфах миоценового возраста в интервалах 310–313, 407–410 и 553—556 м (табл. 1). Водовмещающие породы характеризуются повсеместной пропилитизацией и трещиноватостью.

Гидрогеохимическая аномалия перед землетрясением 2 марта 1992 г. (табл. 2, 3) проявилась в увеличении минерализации на 30% и в изменении гидрогеохимического типа воды из скважины за счет увеличения концентрации сульфатиона и уменьшения концентрации гидрокарбонат-иона (рис. 2). Химический состав воды из скважины соответствовал формулам $M_{0.19}(SO_478$ $HCO_320)/(Ca56 Na44) – в фоновых условиях, т.е.$ до проявления предвестниковой аномалии; $<math>M_{0.25}(SO_487 HCO_311)/(Ca55 Na45) – на экстре$ мальной стадии предвестниковой аномалии;концентрации анионов и катионов выражены в $% ммоль/л, <math>M_{0.19}$ – минерализация воды, г/л. Ошибки химического анализа отдельных проб



Рис. 3. Скважина ГК-1. (а) – изменение концентрации Cl⁻ в воде из скважины на пред- и постсейсмической стадиях землетрясенеия 2 марта 1992 г. (черная вертикальная стрелка) и результаты расчетов предвестникового эффекта ($t_0 = 120$ дней, $\tau_0 = 350$ дней) и постсейсмического эффекта ($t_0 = 90$ дней, $\tau_0 = 200$ дней) по (3); серая сплошная линия – данные наблюдений, серая прерывистая линия – границы интервала концентрации Cl⁻ с учетом относительной ошибки определения Δ_i по (1); черные сплошные линии – расчетные изменения концентрации Cl⁻ на предвестникового эффекта и постсейсмической стадиях; черная прерывистая линия – суммарный эффект двух процессов на постсейсмиче ской стадии. (б) – изменение абсолютных величин разности между измеренными концентрациями Cl⁻ и расчетными значениями (сплошная линия) в сопоставлении с двойной ошибкой определения каждого значения концентрации Cl⁻ (прерывистая линия).

воды составляли O = 1-6%. Относительные ошибки определения концентраций отдельных ионов $\Delta_i = 2-10\%$ (Хаткевич, Рябинин, 2004).

На рис. 2а представлены изменения концентраций четырех главных ионов в составе воды и результаты расчета по (3) с учетом относительных ошибок химического анализа каждого иона в отдельных пробах по (1). Удовлетворительное соответствие между расчетными и наблюденными данными по четырем ИП было получено для значений $t_0 = 20$ сут и $\tau_0 = 50$ сут.

Как видно на рис. 26, имеется некоторое расхождение между расчетными и наблюденными величинами концентраций четырех ионов в течение первых десятков суток после землетрясения. Причиной такого эффекта является наложение воздействия сейсмических сотрясений интенсивностью $I_{\rm MSK-64} = 5-6$ баллов при землетрясении 2 марта 1992 г. (табл. 3) на развитие гидрогеохимической аномалии, вызванной подготовкой землетрясения. Сейсмические сотрясения вызвали относительное увеличение концентрации $\rm HCO_3^-$ и уменьшение концентраций $\rm SO_4^{2-}$, $\rm Ca^{2+}$ и $\rm Na^+$ (рис. 2a), по сравнению с развитием предвестникового эффекта в их изменениях. Это показывает, что эволюция ионного состава воды в скважине M-1 на постсейсмической стадии была противоположной, по сравнению с предвестниковым эффектом.

Скважина ГК-1 вскрывает минерализованные воды в диапазоне глубин 400—1261 м в слаботрещиноватых плиоценовых андези-базальтовых туфах и позднемеловых алевролитах и сланцах



Рис. 4. Скважина М-1. Схема формирования ионного состава воды. (а) – строение скважины и ее водоносной системы: пунктирные линии – границы участков перфорации ствола; горизонтальные стрелки – направление поступления смешанной воды в ствол скважины; С – концентрация ионов в воде из скважины. (б) – фрагмент водоносной системы в среде с двойной пористостью: С₁ – концентрация индикаторного показателя в воде из "трещин", С₂ – из "блоков".

(табл. 1). Химический состав воды из скважины соответствовал формуле M₁₀Cl98/(Na68 Ca27).

На стадии подготовки землетрясения аномалия проявлялась в понижении концентрации Cl⁻ на 180 мг/л (рис. 3а) или на 3% по отношению к

фоновой концентрации. После землетрясения, концентрация Cl⁻ повышалась.

В изменениях концентраций Na⁺ и Ca²⁺ эффект подготовки землетрясения был выражен слабо и это не позволяло использовать в расчетах данные по катионам. Поэтому расчет ГГХП по (3) проводился только по изменениям концентрации Cl⁻, отдельно для предвестникового и постсейсмического эффектов (рис. 3а). В случае скважины ГК-1 слабое изменение концентраций катионов Na⁺ и Ca²⁺ на стадии подготовки землетрясения понижает достоверность результатов расчетов величин t₀ и t₀ для этой скважины по сравнению со скважиной M-1.

Оценка ионного состава смешивающихся вод в водоносной системе скважины M-1

Наличие данных наблюдений по проявлению гидрогеохимического предвестника в изменениях концентраций всех четырех главных компонентов ионного состава воды из скважины М-1 (рис. 2а) позволило оценить составы смешиваюшихся волы в волоносной системе скважины на стадии подготовки землетрясения 2 марта 1992 г. (Копылова, Болдина, 2012; Коруlova, Boldina, 2021). Для обоснования источников контрастных по составу вод в водоносной системе скважины использовалось представление о ее водоносной системе, как о среде с двойной пористостью (Баренблатт, Желтов, 1960) (рис. 4). В такой среде основной поток подземной воды сосредоточен в крупных взаимосвязанных трещинах, которые разделяют слабопроницаемые блоки, содержащие воду с другим ионным составом и повышенной минерализацией (рис. 4б).

В фоновых условиях химический состав смешанной воды из скважины (С) является стабильным вследствие стационарного режима водообмена между трещинами и блоками. При подготовке землетрясения гидродинамические условия в водоносной системе изменяются и стационарный режим водообмена нарушается. Изменение гидродинамических условий сопровождается изменением в соотношении смешивающихся вод в водоносной системе и, соответственно, изменением ионного состава смешанной воды, изливающейся из скважины (рис. 2а).

Для расчета составов двух смешивающихся вод принимались линейные условия смешивания в водоносной системе: $C = nC_1 + mC_2$, n + m = 1, где C – концентрация ИП в смешанной воде (рис. 4a), C_1 – концентрация ИП в "трещинах", C_2 – концентрация ИП в "блоках" (рис. 46), n и m – доли воды из "трещин" и "блоков" в смешанной воде. Фоновый режим водообмена соответствует условию n > m.

Соотношение			Соотношение долей
долей смеши-	С. химический состав волы	С. уимический состав волы	смешивающихся вод
вающихся вод	из "трешин"	из "блоков"	на стадии проявления
в фоновых	no ipontini	ing choice	гидрогеохимического
условиях <i>n</i> : <i>m</i>			предвестника <i>п</i> ' : <i>m</i> '
0.9:0.1	M _{0.17} (SO ₄ 72 HCO ₃ 25)/(Ca53 Na46)	M _{0.37} (SO ₄ 97 HCO ₃ 2)/(Ca66 Na34)	0.6:0.4
0.87:0.13	M _{0.17} (SO ₄ 71 HCO ₃ 25)/(Ca57 Na42)	M _{0.34} (SO ₄ 96 HCO ₃ 3)/(Ca53 Na46)	0.5:0.5
0.8:0.2	M _{0.16} (SO ₄ 71 HCO ₃ 26)/(Ca56 Na43)	M _{0.32} (SO ₄ 90 HCO ₃ 8)/(Ca54 Na45)	0.2:0.8
0.7:0.3	M _{0.14} (SO ₄ 65 HCO ₃ 31)/(Ca56 Na43)	M _{0.30} (SO ₄ 90 HCO ₃ 8)/(Ca55 Na44)	0.2:0.8

Таблица 4. Составы смешивающихся вод в водоносной системе, скважина М-1 (см. рис. 2, 4 и текст)

Граничные величины концентраций С₁ и С₂ (в мг/л) в смешанной воде оценивались по данным наблюдений. Использовались следующие величины: для $HCO_3^- - C_1 > 31.2$ и C₂ < 22, для $SO_4^{2-} - C_1 < 77$ и C₂ > 134.5, для Na⁺ - C₁ < 21 и C₂ > 34.2, для Ca₂⁺ - C₁ < 23 и C₂ > 36 (рис. 2 а). Также принималось условие электрической нейтральности всех трех вод (2) и ошибки химического анализа $O \le 6\%$. Полученные при таких ограничениях расчетные составы смешивающихся вод приведены в табл. 4.

Оценки долей смешивающихся вод при стационарном режиме водообмена были получены для значений *n* в диапазоне 0.9–0.7 и *m* = 0.1–0.3. Для возмущенных условий доли смешивающихся вод составили *n*': *m*' = (0.6-0.2): (0.4-0.8). Выполненные расчеты (табл. 4) показывают, что в "трещинах" присутствует гидрокарбонатно-сульфатная натриево-кальциевая вода с минерализацией 0.14-0.17 г/л, а в "блоках" - сульфатная натриево-кальциевая вода с минерализацией 0.30-0.37 г/л. Гидрогеохимический предвестник в воде из скважины M-1 (рис. 2а) образовался в результате увеличения в ней доли воды из "блоков" и уменьшения доли воды из "трещин". Сейсмические сотрясения при землетрясении 2 марта 1992 г. вызвали относительное увеличение доли воды из "трещин", которые наложились на развитие предвестниковой аномалии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

О связи ГГХП с параметрами землетрясений. При введенных выше ограничениях по методу получения данных о ГГХП (периодичность наблюдений, определение комплекса параметров состава воды) в научной литературе обнаружено весьма немного примеров проявлений ГГХП в изменениях ионного и газового состава подземных вод. Если рассматривать работу (Thomas, 1988) в качестве первого обобщения мировых сведений о геохимических предвестниках, то в течение последующих примерно тридцати лет сохраняется ситуа-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

ция с недостаточным фактологическим обеспечением исследований гидрогеохимических предвестников, их связи с параметрами землетрясений и использованием для сейсмического прогнозирования. Опубликованные в последнее время работы по Китаю, Корее и Италии (https://www.mdpi.com/ journal/water/special_issues/earthquakes_groundwater) не проясняют вопрос значимости гидрогеохимических предвестников для прогнозирования землетрясений, т. к. посвящены, в основном, описаниям сейсмических, гидрогеологических и гидрогеохимических условий в районах тектонических разломов и намерениям проводить режимные гидрогеохимические наблюдения в таких районах в целях поиска предвестников землетрясений.

Рассмотренные примеры проявления ГГХП из четырех сейсмоактивных регионов с использованием уточненных и унифицированных данных о параметрах землетрясений показали, что такие предвестники проявлялись в течение времени от менее одного до девяти месяцев перед землетрясениями с $M_{\rm w} = 5.3 - 7.8$ на эпицентральных расстояниях d_e = 20-300 км (табл. 2, 3, рис. 1). Такие землетрясения были наиболее сильными сейсмическими событиями и сопровождались сотрясениями интенсивностью от 4 до 8 баллов по шкале MSK-64. В районах проявления ГГХП плотность сейсмической энергии при последующих землетрясениях изменялась в пределах пяти порядков $e = 0.003-66 \, \text{Дж/м}^3$, расчетные величины максимальной скорости сейсмических волн составляли V = 1 - 75 см/с, объемная косейсмическая деформация водовмещающих пород — $(0.2-137) \times 10^{-9}$ (табл. 3). Гидрогеохимические предвестники проявлялись в скважинах, расположенных в ближней и промежуточных зонах очагов землетрясений, для которых отношение эпицентрального расстояния к максимальному линейному размеру очага $d_e/L = 0.4 - 8.1$ (табл. 3, рис. 1)

Представленные данные могут использоваться в сейсмопрогностических целях при проявлениях гидрогеохимических предвестников, а также в исследованиях поведения природных гидрогео-

логических и гидрогеохимических систем при подготовке и реализации землетрясений, а также других полей Земли, связанных с изменениями в водонасыщенной среде сейсмоактивных регионов.

О практическом применении концептуальных моделей ГГХП. По развитию наблюденной аномалии в изменениях концентраций ионов в воде из скважины и с использованием формулы (3) могут оцениваться параметры возмущенного гидродинамического состояния водоносной системы, питающей скважину, на стадии подготовки землетрясения: t₀ – время релаксации импульса давления подземных вод и τ_0 – время движения смешанной воды аномального состава в водовмещающих породах и в стволе скважины. Морфология (форма) и продолжительность развития ГГХП в изменениях состава воды из наблюдательной скважины определяются соотношением параметров t_0 и τ_0 . С использованием совокупности данных режимных наблюдений, данных о строении скважин, локальных гидрогеологических и гидрогеохимических условиях и формулы (3) были построены модели предвестников и постсейсмических эффектов землетрясения 2 марта 1992 г. для скважин М-1 (рис. 2) и ГК-1 (рис. 3). Было обнаружено, что параметры t_0 и τ_0 могут значительно отличаться для различных скважин даже при подготовке одного и того же землетрясения.

Продемонстрированные модели зарегистрированных ГГХП на примере двух скважин (рис. 2, 3), также как и ранее созданные модели постсейсмических эффектов в изменениях электропроводности (Wang et al., 2004) и концентрации хлоридиона (Копылова, Воропаев, 2006) в подземной воде, показывают широкие возможности механизма смешивания вод с контрастным химическим составом и математической модели (3) для объяснения гидрогеохимических предвестников и других эффектов сейсмичности в изменениях состава подземной воды из скважин и источников.

Рассмотрим изменения во времени индикаторного показателя (ИП) по (3) для различных величин t_0 и τ_0 (рис. 5). По вертикальной оси показаны величины ИП в долях максимальной амплитуды аномалии |δσ₀|, взятой за единицу. Из приведенных графиков следует, что при малых значениях t_0 , τ_0 (рис. 5а) и относительно большой периодичности наблюдений Δt гидрогеохимический предвестник зарегистрирован не будет или представление о его форме будет искажено. Например, гидрогеохимическая аномалия в скважине M-1 (рис. 2а) по морфологическим признакам ранее классифицировалась как "импульсная" (Копылова и др., 1994) или "скачкообразная" (Рябинин, Хаткевич, 2009). Причиной неверных суждений была относительно "большая" периодичность наблюдений $\Delta t = 3$ сут, которая не позволяла корректно оценить форму аномалии по

временным рядам данных. В то же время, такая периодичность наблюдений оказалась достаточной для оценки нормальной "бухтообразной" формы предвестниковой и постсейсмической аномалий в изменениях хлорид-иона в воде скважины ГК-1 (рис. 3а), а также постсейсмических аномалий в изменениях хлорид-иона в воде Пиначевского источника (Копылова, Воропаев, 2006).

Соотношение между амплитудой аномалии $\delta\sigma_0$ и ошибкой химического анализа Δ_i также необходимо учитывать при выделении гидрогеохимических предвестников в изменениях отдельного компонента ионного состава воды.

Если

$$\delta \sigma_0 \le |(\sigma_2 \pm 0.01\Delta_i \times \sigma_2) - (\sigma_1 \pm 0.01\Delta_i \times \sigma_1)|, \quad (4)$$

где σ_1 – аналитически определенная концентрация иона в фоновых условиях, σ_2 – экстремальная (максимальная или минимальная) его концентрация на стадии аномалии, то выделение такой аномалии является невозможным.

В случае

$$\delta \sigma_0 > |(\sigma_2 \pm 0.01\Delta_i \times \sigma_2) - (\sigma_1 \pm 0.01\Delta_i \times \sigma_1)|, \quad (5)$$

гидрогеохимическая аномалия может быть идентифицирована во временном ряду при достаточной периодичности наблюдений Δt.

Предположим, что периодичность наблюдений составляет $\Delta t = 3-10$ сут и условие (5) выполняется при величине $|\delta\sigma| \ge 0.7$. В этом случае большая часть аномалий на рис. 5а, 5б не будет зарегистрирована или будет проявляться во временных рядах в виде отдельных всплесков значений. И только при величинах параметров t_0 и τ_0 , соответствующих рис. 5в, аномалии в изменениях концентраций ионов могут быть адекватно выделены во временных рядах при периодичности наблюдений $\Delta t = 3-10$ сут.

Приведенные выше оценки развития ГГХП (рис. 5) в зависимости от параметров времени возмущенного гидродинамического состояния водоносной системы (t_0, τ_0) с наличием источников контрастных по химическому составу подземных вод, а также разнообразие гидрогеологических обстановок формирования ГГХП и технических условий проведения наблюдений, показывают необходимость совершенствования методологии исследований, направленных на регистрацию и изучение гидрогеохимических эффектов сейсмичности в подземных водах. Для этого необходимо внедрять автоматизированные системы наблюдений на скважинах и источниках для прецизионной регистрации концентраций отдельных компонентов химического состава воды и газа, а также интегральных показателей химического состава воды, таких как соленость и электропроводность, с частотой не менее одного измерения в час.


Рис. 5. Изменение концентрации индикаторного показателя в воде при проявлении ГГХП, рассчитанное по зависимости (3) при величине $|\delta\sigma_0| = 1$ для разных значений параметров t_0 и τ_0 : $t_0 = 1-12$ сут, $\tau_0 = 2-15$ сут (a); $t_0 = 15-50$ сут, $\tau_0 = 20-80$ сут (6); $t_0 = 50-145$ сут, $\tau_0 = 60-450$ сут (в).

Отметим очевидные трудности экспериментальной и теоретической проверки гипотетических предположений о механизмах образования гидрогеохимических предвестников из-за недостаточного обеспечения полного комплекса данных о физико-химических параметрах подземных вод при проведении режимных наблюдений. Для построения адекватных моделей необходимо учитывать данные по всем компонентам ионного состава воды, состава газов, pH, температуре и гидродинамическим параметрам для оценки влияния вариаций давления и разгрузки подземных

вод на изменения гидрогеохимических показателей под влиянием землетрясений. В условиях неполноты набора физико-химических параметров подземных вод будет иметь место неопределенность в поведении гидрогеохимической системы во время подготовки землетрясения. Не менее значимую роль в изучении гидрогеохимических предвестников имеют условия проведения наблюдений. В случае скважин с нарушенным (техногенным) режимом функционирования могут возникать неопределенности в разделении вариаций гидрогеохимических параметров, связанных с эксплуатацией подземных вод, и вариаций, вызванных процессом подготовки землетрясения.

Гидрогеохимические предвестники землетрясения 2 марта 1992 г., $M_w = 6.9$ в изменениях химического состава воды и газа в скважинах М-1 и ГК-1 являются одним из наиболее изученных и достоверных примеров их проявления. Они описаны во множестве работ (Копылова и др., 1994; Хаткевич и др., 1994, 2004; Bella et al., 1998; Biagi et al., 2000, 2000a, 2000b, 2001; Kingsley et al., 2001; Коруlova, Boldina, 2020, 2021). Землетрясение 2 марта 1992 г. было одним из наиболее сильных сейсмических событий в районе Петропавловск-Камчатского полигона по своему воздействию в районах наблюдательных скважин М-1 и ГК-1 (табл. 3).

На примере скважины М-1 (рис. 2), с использованием данных наблюдений, продемонстрирована возможность построения концептуальной модели зарегистрированного гидрогеохимического предвестника этого землетрясения. В данном случае, предвестниковая аномалия объясняется изменением в смешивании двух вод с различным химическим составом, содержащихся в крупных взаимосвязанных трещинах и в относительно слабопроницаемых блоках водовмещающих пород (рис. 4). Благодаря выполненной оценке химических составов смешивающихся вод (табл. 4), было обнаружено, что при подготовке землетрясения в смешанной воде из скважины примерно в течение одного месяца происходило увеличение доли воды сульфатного состава с повышенной минерализацией из слабопроницаемых блоков и понижение доли воды сульфатногидрокарбонатного состава с пониженной минерализаций из системы трещин. Наиболее вероятным механизмом такого процесса является улучшение гидравлической связи системы трещин со слабопроницаемыми блоками за счет развития микротрещиноватости в плотных неогеновых туфах, слагающих "блоки". Альтернативным механизмом изменения условий смешивания двух вод может быть неравномерное (локализованное) распределение вариаций флюидного давления в "трещинах" и "блоках" на стадии подготовки землетрясения и соответствующее перераспределение расходов взаимодействующих потоков подземных вод в сторону увеличения поступления в ствол скважины воды из "блоков". В этом случае соотношение между смешивающимися водами также может нарушаться, и будет происходить изменение химического состава изливающейся воды.

В случае скважины M-1 предвестниковая аномалия отчетливо проявлялась в изменениях всех четырех макрокомпонентов ионного состава воды (рис. 2). Именно это обстоятельство позволило оценить составы смешивающихся вод в водоносной системе скважины. Создание концептуальной модели зарегистрированного ГГХП в данном случае оказалось возможным из-за благоприятного сочетания между периодичностью наблюдений $\Delta t = 3$ сут и продолжительностью гидрогеохимической аномалии в изменениях временных рядов концентраций главных анионов и катионов (примерно 26 суток, 8 измерений).

Воздействие сейсмических волн при землетрясении 2 марта 1992 г. сопровождалось сотрясениями земной поверхности интенсивностью $I_{MSK-64} = 5-6$ баллов в районе скважины и динамическими вариациями давления подземных вод. В результате произошло увеличение поступления слабоминерализованной воды из трещин в ствол скважины, который является зоной пониженного давления из-за постоянной разгрузки трешинножильных вод. К сожалению, при периодичности наблюдений $\Delta t = 3$ сут, расчет параметров постсейсмического эффекта в изменении ионного состава воды из скважины М-1 не представляется возможными. Попытки расчета кратковременных предвестниковых эффектов в ионном составе воды из этой скважины до землетрясений 1987-1996 гг. с $M_{\rm w} = 6.5-7.5$ (табл. 3) также не увенчались успехом из-за очевидного технического недостатка системы наблюдения - слишком большой периодичности наблюдений в трое суток. Вместе с тем, общий характер предвестниковых аномалий во всех пяти случаях их проявления в скважине М-1 был одинаковым – увеличение концентраций сульфат-иона, натрия и кальция и уменьшение концентрации гидрокарбонатиона. Это позволяет утверждать, что на стадиях подготовки всех пяти землетрясений в скважине M-1 проявлялся единый механизм инициации гидрогеохимического предвестника за счет увеличения притока сульфатных вод с повышенной минерализацией из слабопроницаемых блоков в трещинную систему.

В скважине ГК-1 при подготовке землетрясения 2 марта 1992 г. наблюдалось уменьшение концентрации хлорид-иона в течение девяти месяцев. В результате воздействия сейсмических волн произошло повышение концентрации хлоридиона (рис. 3).

Концентрация хлорид-иона в составе воды составляет более 50% от ее общей минерализации,

поэтому можно полагать, что перед землетрясением 2 марта 1992 г., также, как и перед другими сильными землетрясениями (табл. 3), вблизи ствола скважины на глубинах ниже 400 м происходило разбавление минерализованных хлоридных натриево-кальциевых вод относительно низкоминерализованными водами с пониженной концентрацией хлорид-иона (Хаткевич, Рябинин, 2004; Копылова и др., 2018). Кроме этого, в течение двух месяцев перед землетрясением 2 марта 1992 г. проявилась аномалия в составе свободного газа из скважины ГК-1 в увеличении доли газов воздушного происхождения и в уменьшении доли "глубинных" газов – метана, гелия и углекислого газа (Копылова и др., 1994, 2020; Коpylova, Boldina, 2020). Характер аномалии в составе свободного газа и совокупность данных по вариациям хлорид-иона в воде из скважины позволяют предполагать, что на стадии подготовки землетрясения происходил рост проницаемости приповерхностной толщи горных пород и увеличение в воде из скважины доли низкоминерализованных преимущественно гидрокарбонатных вод из приповерхностных водоносных горизонтов. Динамическая деформация водовмещающих пород и возмущение гидродинамического режима при воздействии сейсмических волн сопровождалось увеличением доли глубинной минерализованной воды хлоридного состава в воде из скважины ГК-1.

Сопоставление времени развития гидрогеохимических предвестников землетрясения 2 марта 1992 г. в скважинах М-1 (рис. 2) и ГК-1 (рис. 3) по величинам t_0 и τ_0 показывает их существенное различие и указывает на очевидные особенности процессов формирования гидрогеохимических предвестников в двух скважинах. Это также является важным аргументом для разработки концептуальных моделей ГГХП для отдельных наблюдательных скважин.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 20-15-50082_Экспансия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баренблатт Г.И., Желтов Ю.П. (1960) Об основных уравнениях фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах. *ДАН СССР.* **132**(3), 545-548.

Барсуков В.Л., Серебренников В.С., Варшал Г.М., Гаранин А.В. (1979) Геохимические методы прогноза землетрясений. *Геохимия*. (3), 323-337.

Гидрогеохимические предвестники землетрясений (1985). М.: Наука, 286 с.

Киссин И.Г., Пиннекер Е.В., Ясько В.Г. (1982) Подземная гидросфера и сейсмические процессы. Основы гидрогеологии. **4.** Геологическая деятельность и история воды в земных недрах. Новосибирск: Наука, 57-78.

Киссин И.Г., Стклянин Ю.И. (1985) О формировании гидрогеохимических предвестников землетрясений. Гид-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

рогеохимические предвестники землетрясений. М.: Наука, 23-29.

Копылова Г.Н. (2001) Изменения уровня воды в скважине Елизовская-1, Камчатка, вызванные сильными землетрясениями (по данным наблюдений в 1987—1998 гг.). Вулканология и сейсмология. (2), 39-52.

Копылова Г.Н. (2006) Сейсмичность как фактор формирования режима подземных вод. Вестник КРАУНЦ. Серия науки о Земле. 7(1), 50-66.

Копылова Г.Н., Воропаев П.В. (2006) Процессы формирования постсейсмических аномалий химического состава термоминеральных вод. *Вулканология и сейсмология*. (5), 42-48.

Копылова Г.Н., Болдина С.В. (2012) Аномальные изменения химического состава подземных вод в связи с Камчатским землетрясением 02.03.1992 г. (Mw = 6.9). *Геофизические исследования*. **13**(1), 39-49.

Копылова Г.Н., Болдина С.В. (2019) Гидрогеосейсмологические исследования на Камчатке: 1977–2017. Вулканология и сейсмология. (2). 3-20.

Копылова Г.Н., Болдина С.В. (2020) Эффекты сейсмических волн в изменениях уровня воды в скважине: экспериментальные данные и модели. *Физика Земли*. (4). 102-122.:

Копылова Г.Н., Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Болдина С.В. (2018) Химический состав подземных вод режимных водопроявлений Петропавловского геодинамического полигона, Камчатка: типизация и эффекты сильных землетрясений. *Вулканология и сейсмология*. (4), 43-62.

Копылова Г.Н., Стеблов Г.М., Болдина С.В., Сдельникова И.А. (2010) О возможности оценок косейсмической деформации по данным уровнемерных наблюдений в скважине. *Физика Земли*. (1), 51-61.

Копылова Г.Н., Сутробов В.М., Хаткевич Ю.М. (1994) Особенности изменения режима источников и гидрогеологических скважин Петропавловского полигона (Камчатка) под влиянием землетрясений. Вулканология и сейсмология. (2), 53-37.

Копылова Г.Н., Таранова Л.Н. (2013) Сигналы синхронизации в изменениях химического состава подземных вод Камчатки в связи с сильными ($M_w \ge 6.6$) землетрясениями. Физика Земли. (4), 135-144.

Копылова Г.Н., Юсупов Ш.С., Серафимова Ю.К., Шин Л.Ю. (2019) Гидрогеохимические предвестники землетрясений (по данным наблюдений на полуострове Камчатка и в Узбекистане). Проблемы комплексного геофизического мониторинга Дальнего Востока России. [Электронный ресурс]: Труды Седьмой научно-технической конференции. Петропавловск-Камчатский. 29 сентября—5 октября 2019 г. (Отв. ред. Д.В. Чебров). Обнинск: ФИЦ ЕГС РАН, 282-286.

Копылова Г.Н., Юсупов Ш.С., Серафимова Ю.К., Шин Л.Ю., Болдина С.В. (2020) Гидрогеохимические предвестники землетрясений (на примере районов полуострова Камчатка, Россия, и Республики Узбекистан). Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **48**(4), 5-20.

Лаптев Ф.Ф., Соколов И.Ю. (1962) Сведения по химии подземных вод. Справочник гидрогеолога. (Под ред. М.Е. Альтовского). М.: Госгеолтехиздат, 165-229. Медведев С.В., Шпонхойер В., Карник В. (1965) Шкала сейсмической интенсивности MSK-64. М.: МГК АН СССР, 11 с.

Ризниченко Ю.В. (1976) Размеры очага корового землетрясения и сейсмический момент. Исследования по физике землетрясений. М.: Наука, 9-27.

Рикитаке Т. (1979) *Предсказание землетрясений*. М.: Мир, 388 с.

Рябинин Г.В., Хаткевич Ю.М. (2009) Гидрогеохимические эффекты, предшествующие сильным землетрясениям Камчатки. Алгоритм идентификации и морфологический анализ. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле.* **13**(1). 107-122.

Уломов В.И., Мавашев Б.З. (1967) О предвестнике сильного тектонического землетрясения. *ДАН СССР*. **176**(2), 319-321.

Фирстов П.П., Макаров Е.О. (2018) Динамика подпочвенного радона на Камчатке и сильные землетрясения. Петропавловск-Камчатский: КамГУ им. Витуса Беринга, 148 с.

Хаткевич Ю.М. (1994) О возможности среднесрочного прогноза землетрясений интенсивностью свыше пяти баллов, проявляющихся в г. Петропавловске-Камчатском. Вулканология и сейсмология. (1), 63-67.

Хаткевич Ю.М., Рябинин Г.В. (2004) Гидрогеохимические исследования на Камчатке. Комплексные сейсмологические и геофизические исследования Камчатки (Отв. ред. Е.И. Гордеев, В.Н. Чебров). Петропавловск-Камчатский: Камчатский печатный двор, 96-112.

Чебров В.Н., Дрознин Д.В., Кутаенко Ю.А., Левина В.И., Сенюков С.Л., Сергеев В.А., Шевченко Ю.В., Ящук В.В. (2013) Система детальных сейсмологических наблюдений на Камчатке в 2011 г. Вулканология и сейсмология. (1), 18-40.

Чеброва А.Ю., Чемарёв А.С., Матвеенко Е.А., Чебров Д.В. (2020) Единая информационная система сейсмологических данных в Камчатском филиале ФИЦ ЕГС РАН: принципы организации, основные элементы, ключевые функции. *Геофизические исследования*. **21**(3), 66-91.

Шебалин Н.В. (1968) Методы использования инженерно-сейсмологических данных при сейсмическом районировании. Сейсмическое районирование СССР. (II). Гл. 6. М.: Наука.

Юсупов Ш.С., Нурматов У.А., Шин Л.Ю. и др. (2014) Аномальные вариации гидрогеосейсмологических параметров в период возникновения Туябугузского и Маржанбулакского землетрясений 25 и 26 мая 2013 г. Доклады АН РУз: ФАН. (6), 38-40.

Barberio, M. D., Barbieri, M., Billi, A., Doglioni, C., and Petitta, M. (2017) Hydrogeochemical changes before and during the 2016 Amatrice-Norcia seismic sequence (central Italy). *Scientific Reports*. **7**(1), 11735.

Bella F., Biagi P.F., Caputo M., Cozzi E., Della Monica G., Ermini A., Gordeev E.I., Khatkevich Y.M., Martinelli G., Plastino W., Scandone R., Sgrigna V., and Zilpimiani D. (1998) Hydrogeochemical anomalies in Kamchatka (Russia). *Phys. Chem. Earth.* **23**(9–10), 921-925.

Biagi P.F., Ermini A., Kingsley S.P., Khatkevich Y.M. and Gordeev E.I. (2000) Possible precursors in groundwater

ions and gases content in Kamchatka (Russia). *Phys. Chem. Earth. (A).* **25**(3). 295-305.

Biagi P.F., Ermini A., Kingsley S.P., Khatkevich Y.M., Gordeev E.I. (2000a) Groundwater ion content precursors of strong earthquakes in Kamchatka (Russia). *Pageopch.* **157**. 1359-1377.

Biagi P.F., Ermini A., Cozzio E., Khatkevich Y.M. and Gordeev E.I. (2000b) Hydrogeochemical precursors in Kamchatka (Russia) related to the strongest earthquakes in 1988–1997. *Natural Hazard*. 21, 263-276.

Biagi P.F., Piccolo R., Ermini A., Fujinawa Y., Kingsley S.P., Khatkevich Y.M., and Gordeev E.I. (2001) Hydrogeochemical precursors of strong earthquakes in Kamchatka: further analysis. *Natural Hazards and Earth System Sciences*. 1(1-2), 9-14.

Boschetti T., Barbieri M., Barberio M.D., Billi A., Frondini S. and Petitta M. (2019). CO_2 inflow and elements desorption prior to a seismic sequence, Amatrice-Norcia 2016, *Italy. Geochem. Geophys.* **20**, 2303-2317.

Chiodini G., Cardellini C., Di Luccio F., Selva G., Frondini F., Caliro S., Rosiello A., Beddini G. and Ventura G. (2020). Correlation between tectonic CO_2 Earth degassing and seismicity is revealed by a 10-year record in the Apennines, *Italy. Sci. Adv.* **6**, eabc2938.

Cicerone R.D., Ebel J.E., Britton J. (2009). A systematic compilation of earthquake precursors. *Tectonophysics* **476**, 371-396.

Ingebritsen S.E., Galloway D.L., Colvard E.M., Sorey M.L., Mariner R.H. (2001) Time-variation of hydrothermal discharge et selected sites in the western United States: implications for monitoring. *J. Volcanology and Geothermal Research.* **111**, 1-23.

Ingebritsen S., Manga M. (2014). Earthquakes: Hydrogeochemical precursors. *Nature Geoscience*. **7**(10), 697-698.

Jordan T.H., Chen Y-T., Gasparini P., Madariaga R., Main I., Marzocchiet W., Papadopoulos G., Sobolev G., Yamaoka K., Zschau J. (2011) Operational earthquake forecasting. State of knowledge and guidelines for utilization. ICEF Final Report 30 May 2011. *Annals of Geophysics*. 54(4). 315-391.

Kingsley S.P., Biagi P.F., Piccolo R., Capozzi V., Ermini A., Khatkevich Y.M., Gordeev E.I. (2001) Hydrogeochemical precursors of strong earthquakes: a realistic possibility in Kamchatka. *Phys. Chem. Earth (C)*. **26**(10–12), 769-774.

Kopylova G., Boldina S. (2019) Anomalies in groundwater composition caused by earthquakes: examples and modeling issues. *E3S Web of Conferences*. **98**, 01029.

Kopylova G. and Boldina S. (2020) Hydrogeological Earthquake Precursors: A Case Study From the Kamchatka Peninsula. *Front. Earth Sci.* 8:576017.

Kopylova, G., Boldina, S. (2021) Preseismic Groundwater Ion Content Variations: Observational Data in Flowing Wells of the Kamchatka Peninsula and Conceptual Model. *Minerals.* **11**, 731.

Martinelli G. (2020) Previous, current, and future trends in research into earthquake precursors in geofluids. *Geosciences*. **10**(5), 189.

Martinelli G., Facca G., Genzano N., Gherardi F., Lisi M., Pierotti L. and Tramutoli V. (2020a) Earthquake-Related Signals in Central Italy Detected by Hydrogeochemical and Satellite Techniques. *Front. Earth Sci.* 8:584716.

Okada Y. (1985) Surface deformation due to shear and tensile faults in a half-space. *Bulletin of the Seismological Society of America*. **75**(4). 1135-1154.

Reddy D., Nagabhushanam P., Sukhija B.S. (2011). Earthquake (M 5.1) induced hydrogeochemical and $^{\delta 18}$ O changes: Validation of aquifer breaching – Mixing model in Koyna, India. *Geophysical J. International.* **184**(1), 359-370.

Skelton A., Andrén M., Kristmannsdóttir H., Stockmann G., Mörth C.-M., Sveinbjörnsdóttir A., Jónsson S., Sturkell E., Guõrúnardóttir H.R., Hjartarson H., Siegmund H., Kockum I. (2014) Changes in groundwater chemistry before two consecutive earthquakes in Iceland. *Nature Geoscience*. 7(10), 752-756.

Skelton A., Liljedahl-Claesson L., Wästeby N., Andrén M., Stockmann G., Sturkell E., Mörth C.-M., Stefansson A., Tollefsen E., Siegmund H., Keller N., Kjartansdóttir R., Hjartarson H., Kockum I. (2019) Hydrochemical changes before and after earthquakes based on long-term measurements of multiple parameters at two sites in northern Iceland – A review. *J. Geophys. Res. Solid Earth.* **124**, 2702-2720.

Thomas D. (1988) Geochemical precursors to seismic activity. *Pure Appl. Geophys.* **126**, 241-266. Tsunogai U., Wakita H. (1995) Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan. *Science*. **269**(5220), 61-63.

Wang C.-Y. (2007) Liquefaction beyond the near field. *Seismo. Res. Lett.* **78**, 512-517.

Wang C.-Y., Manga M. (2010) Earthquakes and Water. Lecture Notes in Earth Sciences. 114. Berlin: Springer, 249.

Wang Ch.-Y., Manga M. (2021) *Water and Earthquakes. Lecture Notes in Earth System Sciences. Cham*: Springer, Switzerland, 387.

Wang R., Woith H., Milkereit C., Zschau J. (2004) Modeling of hydrogeochemical anomalies induced by distant earthquakes. *Geophys. J. Int.* **157**, 717-726.

Wästeby N., Skelton A., Tollefsen E., Andren M., Stockmann G., Liljedahl L.C., Sturkell E., Mörth M. (2014) Hydrochemical monitoring, petrological observation, and geochemical modeling of fault healing after an earthquake. *J. Geophysical Research: Solid Earth.* **119**, 5727-5740.

Zhou Z, Tian L, Zhao J, Wang H., Liu J (2020) Stress-Related Pre-Seismic Water Radon Concentration Variations in the Panjin Observation Well, China (1994–2020). *Front. Earth Sci.* 8:596283.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В Ca-Mg КАРБОНАТАХ: РАСЧЕТ β-ФАКТОРОВ МЕТОДОМ "ЗАМОРОЖЕННЫХ ФОНОНОВ"

© 2022 г. Д. П. Крылов*

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu Поступила в редакцию 04.02.2022 г. После доработки 04.04.2022 г. Принята к публикации 12.04.2022 г.

Методом "замороженных фононов" теории функционала плотности в гармоническом и квазигармоническом приближениях определены температурные зависимости β-факторов (от 0 до 1500°С с шагом 10°С) кислорода, углерода, магния и кальция Са-Мg карбонатов (кальцита, магнезита, доломита, арагонита). Для кальцита с переменным содержанием магния температурная зависимость β-факторов для изотопного фракционирования кислорода и углерода описывается уравнениями: $10^3 \ln \beta^{18} O_{cal} = (11.61731 + \Delta a)x - (0.35444 + \Delta b)x^2 + (0.00908 + \Delta c)x^3, 10^3 \ln \beta^{13} C_{cal} = (24.74146 + \Delta a)x - (1.08996 + \Delta b)x^2 + (0.03178 + \Delta c)x^3, где x = <math>10^6/T^2$ (K⁻²); Δa , Δb и Δc – рассчитанные отдельно для изотопных замещений ¹⁸O/¹⁶O и ¹³C/¹²C изменения соответствующих коэффициентов полинома в зависимости от содержания магния. Проведен расчет влияния давления на величину β-факторов кислорода и углерода в карбонатах. Оценки, полученные в рамках квазигармонического приближения, не превышают 1‰ в интервале давлений, характерных для условий Земной коры.

Ключевые слова: β-факторы, кальцит, магнезит, доломит, арагонит, фракционирование изотопов, геотермометрия

DOI: 10.31857/S0016752522100065

введение

Карбонаты кальция и магния являются наиболее распространенными карбонатами в земной коре. Они представлены соединениями СаСО₃ (тригональный кальцит, ромбический арагонит), CaMg(CO₃)₂ (доломит) и MgCO₃ (магнезит). При высоких давлениях устойчивые на поверхности модификации переходят в высокобарические фазы. Так, тригональный кальцит (cal-I) преобразуется в cal-II с моноклинной решеткой при давлении 1.45 ГПа и, далее, в *cal*-III при 2.2 ГПа (рис. 1). Приблизительно при давлении 4.5 ГПа и температуре 1273 К доломит разлагается на арагонит + + магнезит (Shirasaka et al., 2002), и магнезит остается основным хранилищем окисленного углерода в мантийных ассоциациях перидотитов и эклогитов (например, Fallon, Green, 1989; Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004) вплоть до условий высокой температуры (2300 К при давлении 15 ГПа) и давления (до 100 ГПа, Isshiki et al., 2004). Большие объемы карбонатов могут погружаться при субдукции до значительных глубин (например, Bebout, 1995). Ромбический СаСО₃ арагонит как биогенного, так и неорганического проис-

942

хождения распространен и в условиях поверхности Земли, и до глубин более 20 ГПа (рис. 1).

Отношения стабильных изотопов в карбонатах, особенно ¹⁸O/¹⁶O и ¹³C/¹²C, определяются температурой кристаллизации, изотопным составом среды образования и часто используются при палеоклиматических реконструкциях (McDermott, 2004; Lea, 2014 и др.). Соотношение "органического" и "карбонатного" углерода отображает баланс углерода в циклическом обмене между океаном, осадками и глубинными породами (Meyer et al., 2013; Wang et al., 2017) и служит для моделирования углеродного круговорота Земли. Отклонения изотопных отношений углерода морских карбонатных отложений связываются с катастрофическими событиями в истории Земли (Kaufman, Knoll, 1995: Hoffman et al., 1998 и др.), в том числе – с периодами глобальных похолоданий и оксигенаций (Meyer et al., 2013). Кроме того, кальцит выступает в качестве референтного материала при калибровках изотопных геотермометров (Chiba et al., 1989), а также является своего рода "полигоном" при оценках влияния давления на изотопное фракционирование (Gillet et al.,



Рис. 1. Поля устойчивости различных модификаций CaCO₃ (по Bayarjargal et al., 2018). Римские цифры – обозначение полиморфных модификаций. Цифры в кружках (1) граница арагонит (*arg*)–кальцит(*cal*)-II, (2) границы полей устойчивости доломита относительно ассоциации арагонит + магнезит (Shirasaka et al., 2002). Штрих-пунктиром показаны линии геотермического градиента.

1996; Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998; Chacko, Deines, 2008). Кальцит дает возможность объединения точных теоретических вычислений для молекулы CO_2 и наиболее представительных измерений изотопного фракционирования кислорода в силикатах (Clayton et al., 1989; Chiba et al., 1989, Clayton, Kieffer, 1991).

Помимо изотопов кислорода и углерода, все большее применение находят "нетрадиционные" изотопные системы карбонатов (⁴⁴Ca/⁴⁰Ca, ²⁶Mg/²⁴Mg). Изотопный состав кальция в морских карбонатах используется при реконструкциях глобальных перемещений Ca (De La Rocha, 2000; Heuser et al., 2005), а изотопный состав Mg – при реконструкциях океанического цикла Mg и континентального выветривания (Tipper et al., 2006; Higgins, Schrag, 2010). Так как потоки Mg и Ca обычно связаны с углеродом, изотопный состав Mg и Ca может отображать и глубинные процессы *углеродного* обмена (DePaolo, 2004; Huang et al., 2015).

Ввиду широкого применения изотопных систем карбонатов в качестве геохимических трассеров, вплоть до настоящего времени продолжаются исследования по определению и уточнению их факторов изотопного фракционирования (Schmidt et al., 2005; Schauble et al., 2006; Chacko, Deines 2008; Rustad et al., 2010; Schauble et al., 2011; Wang et al., 2017 и др.). При этом все большее внимание уделяется неэмпирическим (ab-initio) расчетам, основанным на определениях β-факторов

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

разных фаз с использованием теории функционала плотности (*DFT*), которые могут устранить сложности и неопределенности, присущие эмпирическим и/или экспериментальным методам (например, проблемы достижения и доказательства изотопных равновесий).

Цель настоящей работы состоит в определении совокупности β -факторов ¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C, ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca, ²⁶Mg/²⁴Mg для Ca и Mg карбонатов (кальцита, магнезита, доломита и арагонита) методом "замороженных фононов" DFT в сравнении с ранее полученными результатами. Применение единого подхода для характеристики разных изотопных систем может нивелировать неопределенности, которые могут обуславливаться применением разных методов (в том числе, разных DFT методов) при оценках факторов изотопного фракционирования. Получение разными методами близких значений β-факторов может свидетельствовать о надежности результатов. Также в работе оценивается влияние давления на изотопное фракционирование ${}^{18}O/{}^{16}O$ и ${}^{13}C/{}^{12}C$.

ΡΑСЧΕΤ β-ΦΑΚΤΟΡΟΒ

Фракционирование изотопов между фазами A и B определяется величиной $\alpha_{AB} = R_A/R_B$, R – отношения содержания изотопов в соответствующих фазах. Используя общепринятые обозначения через величину относительного содержания изотопов, δ , можно записать $\alpha_{AB} = (\delta_A + 1000)/(\delta_B + 1000)$. Значение равновесного α_{AB} можно определить на основе частот колебаний разных изотопологов (и далее рассчитанных приведенных отношений статистических сумм, или " β -факторов"), так что при изотопном равновесии $10^{3}\ln\alpha_{AB} = 1000\ln\beta_{A} - 1000\ln\beta_{B}$ (Bigeleisen, Mayer, 1947). Значения β -факторов кристаллических фаз в гармоническом приближении:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{q}} \sum_{\{q\}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{at}} \ln \left(\frac{\mathbf{v}_{q,i}^{*}}{\mathbf{v}_{q,i}} \frac{\sinh\left(\frac{h\mathbf{v}_{q,i}}{2kT}\right)}{\sinh\left(\frac{h\mathbf{v}_{q,i}^{*}}{2kT}\right)} \right], \quad (1)$$

где $v_{q, i}$ — частоты колебаний с волновым вектором **q** первой зоны Бриллюэна и индексом фононной ветви i от 1 до $3N_{at}$ (N_{at} — количество атомов). *T* — температура, *h* и *k* — постоянные Планка и Больцмана, *N* — число атомов, подвергающегося изотопному замещению, *N***q** — количество векторов **q** учитываемых при суммировании. Надстрочный индекс * относится к более тяжелому изотопу. В выражении (1) учитывается, что в высокотемпературном пределе изотопное фракционирование отсутствует.

Частоты $v_{q, i}$ вычислены методом "замороженных фононов" (CRYSTAL17, Dovesi et al., 2018) (Приложение), с использованием полноэлектронных орбиталей гауссового типа и применением метода расширенных ячеек для увеличения $N\mathbf{q}$ и достижения достаточной точности вычисления. Достоверность проведенных вычислений подтверждается сравнением с экспериментальными данными как по кристаллографическим параметрам ячеек (отклонения от параметров решетки, полученных экспериментально, не превышают 1.5%), так и по отклонениям частот (см. ниже).

Частоты колебаний определены для расширенных ячеек, соответствующих симметричным преобразованиям исходных (примитивных) ячеек (Приложение) с увеличением их объема (и количества волновых векторов, учитываемых при суммировании) в 16 раз (для кальцита, магнезита и доломита) и 8 раз (для арагонита), что обеспечивает практическую (с точностью не менее 0.01 при температурах выше 0°С) сходимость определения β-факторов.

Для оценки достоверности расчетов, полученные частоты сопоставлены с экспериментальными данными для изотопологов с природным отношением изотопов (табл. 1).

Спектры всех карбонатов в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{q} = 0$) делятся на две группы (Bottinga, 1968; Deines, 2004; Valenzano et al., 2007). Частоты больше $\approx 700 \text{ см}^{-1}$ определяют "внутренние" колебательные моды СО₃, а частоты меньше ≈400 см⁻¹ соответствуют "внешним", относительно группы СО₃, модам. Максимальные расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями частот ранее отмечалось особенно для "внешних" низкочастотных колебаний (например, для кальцита, отклонение низкочастотных колебательных мод A_{2u} на 33.7 сm⁻¹ и E_u на 22.4 сm⁻¹), что связывается или с проблемами экспериментальных определений при низких длинах волн. или с влиянием дисперсионных взаимодействий (Valenzano et al., 2007). Максимальные расхождения колебательных мод арагонита (табл. 1Б) объясняется их нестабильностью ("мягкие" моды, Carteret et al., 2013) и выраженной зависимостью данных мод от объема решетки. Для удобства сопоставлений с ранее полученными результатами приведено среднеквадратичное отклонение вычисленных частот (Δ_{MSWD}) относительно экспериментальных данных (табл. 1). Без учета аномальных значений Δ_{MSWD} составляет 5.3 см⁻¹ (кальцит). 6.9 см⁻¹ (магнезит) и 9.7 см⁻¹ (доломит). Среднеквадратичное отклонение вычисленных частот арагонита составляет 7.6 см⁻¹ (11.5 см⁻¹ с учетом аномальных мод). Более показательно сопоставление с учетом регрессионной зависимости между вычисленными и экспериментальными (по ИК- или Рамановским спектрам) частотами $\omega_i^{\exp} = SF\omega_i$, где SF — так называемый масштабный фактор – коэффициент линейной регрессии между вычисленными и наблюдаемыми частотами (Schauble, Young, 2021). Масштабный фактор определяет систематическое отклонение вычисленных значений частот относитель-

но экспериментальных и в ряде случаев используется в качестве поправки вычисленных частот и, соответственно, величин β -факторов (см. ниже). Полученные *SF* отклоняются от единицы не более чем на 0.1–0.4% (табл. 1), а средне-квадратичное отклонение отношений $\omega_i / \omega_i^{exp}$ от единицы составляет 0.015–0.05.

Для определения β -факторов и их температурных зависимостей 1) для каждой фазы вычислены изменения частот при изотопных замещениях, 2) по формуле (1) для температур от 0 до 1500°C с шагом 10°C определены 1000ln β , которые интерполированы с использованием полинома 1000ln β = $ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^{6/}T^2$ (табл. 2). Ошибка аппроксимации кубическим полиномом во всех случаях не превышает 0.02%о при температурах выше 100°C и 0.03‰ при температурах выше 0°C ($R^2 > 0.999$). По представленным данным можно определить факторы изотопного фракционирования между карбонатами, карбонатами и H₂O–CO₂ флюидами, а также другими фазами с уже известными β -факторами.

Влияние отклонения вычисленных значений частот от экспериментальных спектров на β-факторы можно оценить с помощью масштабного фактора SF. Коэффициенты a, b и c кубического полинома 1000ln в пропорциональны начальным моментам функции распределения по фононным частотам 2*i* (Поляков и др., 2019; Shirvaev et al., 2020), поэтому при пропорциональном изменении всех частот на фактор SF, $a^{SF} = aSF^2$, $b^{SF} =$ $= bSF^4$, $c^{SF} = cSF^6$. Полученные в работе значения SF кальцита, магнезита, доломита (табл. 1А) составляют 1.0005-1.0020 и не приводят к скольконибудь значительному изменению величин В (табл. 2). Скорректированные с учетом масштабного фактора значения 1000ln по кислороду кальцита отличаются на 0.4 при $T = 0^{\circ}$ С и на 0.08 при 500°С. Для углерода соответствующие изменения составляют 0.7 при $T = 0^{\circ}$ С и 0.15 при 500°С. Для арагонита (табл. 1Б) SF = 0.996 и соответствующие отличия составляют 0.7-0.15 (0-500°C, 1000ln β^{18} O) и 1.4–0.25 (0–500°C, 1000ln β^{13} C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение с расчетами β-факторов, выполненными полуэмпирическими методами и "из первых принципов" и изотопным фракционированием в экспериментах

В табл. 2 для сравнения приведены данные расчетов В-факторов карбонатов с использованием значений экспериментально наблюдаемых частот (согласование силовых постоянных с экспериментальными частотами: Chacko et al., 1991; Deines, 2004; Chacko, Deines, 2008, применение унифицированных правил при оценках изотопных сдвигов частот: Clayton, Kieffer, 1991 – далее условно для краткости "полуэмпирические" методы определения β-факторов), а также неэмпирическими ("ab-initio") методами с применением базиса плоских волн (DFPT – теории возмущений функционала плотности, Schauble et al., 2006; Schauble, 2011) и других DFT методов (Rustad et al., 2010). Учитывая вероятное взаимодействие с углекислотой при образовании карбонатов, в таблице также приведены значения $1000 \ln \beta_{CO_2}$.

Полученные результаты во многих случаях близки *ab-initio* вычислениям *DFPT* (Schauble et al., 2006). Максимальные расхождения проявляются для магнезита (1000ln β^{18} O¹ и 1000ln β^{13} C при температурах 0–200°C отличаются, соответственно на 0.3–0.2 и 1.9–1.0, сплошные линии на рис. 2). Для кальцита результаты отличаются на 0.8–0.2 (0–200°C) (1000ln β^{18} O) и на 0.5 (0°C) – 0.2 (200°C) (1000ln β^{13} C); для доломита в этом же интервале температуры – на 1.1-0.5 (10001n^{β18}O) и 0.1-0.2 (1000ln β¹³C), для арагонита — на 0.5-0.1 (1000ln β¹⁸O) и 0.9-0.4 (1000ln β¹³C). Применение единого масштабного множителя (Schauble, Young, 2021) дает несколько большие значения 1000ln В¹⁸О (отличие в интервале 0-200°С составляет 0.9-0.6). Результаты полуэмпирических расчетов в том же интервале отклоняются (пунктирные линии на рис. 2) для магнезита на 1-2, (и до более высоких температур), доломита 0.10-0.08 и арагонита 1.1-0.7. 1000lnβ¹⁸О кальцита при температурах до 100°С отличаются более существенно (до нескольких единиц). Все β-факторы по углероду, определенные полуэмпирическим методом (Deines, 2004), существенно отличаются от результатов расчетов из первых принципов (штриховые линии на рис. 2). Расхождение может обуславливаться выбором частот (v_3 , Mironenko et al., 2018).

Согласование расчетов DFT с экспериментальными данными может быть критичным при оценке достоверности различных методов. Возможные ошибки и расхождения методов DFT обуславливаются неизбежными приближениями при выборе обменно-корреляционных функционалов взаимодействия электронов, базисных функций для описания атомов, численными ошибками при расчетах. Ошибки экспериментальных результатов нередко вызываются проблемами достижения и контроля изотопного равновесия, возможным перераспределением изотопов при охлаждении, влиянием других физико-химических условий экспериментов (давление, составы реагентов). На рис. 3 показаны результаты сравнения факторов изотопного фракционирования кислорода и углерода в системе карбонат-СО₂, полученными методами DFT, расчетами по модельным спектрам, с наиболее представительными результатами экспериментов прямого обмена, а также осаждения карбонатов (кальцита). Расчетные значения факторов фракционирования ¹⁸O/¹⁶O между СО₂ и кальцитом практически не отличается от "эталонных" экспериментальных результатов (Chacko et al., 1991). Результаты других экспериментов отклоняются более существенно (более чем на +1.5‰ при T 350-610°C, O'Neil, Epstein, 1966, -1...-1.5‰, T 500-900°C, Scheele, Hoefs, 1992). Можно отметить, что результаты вычислений по модельным спектрам (Поляков, 2008) также соответствуют результатам DFT. Известные экспериментальные определения фракционирования ¹⁸О/¹⁶О между СО₂ и доломитом недостаточно представительны. При Т 350-610°С отклонения составляют до +1% (O'Neil, Epstein, 1966), при более низких температурах – около ±0.5‰ (Horita, 2014). Известные экспериментальные данные по обмену ${}^{13}C/{}^{12}C$ между карбонатами и CO₂ в целом удовлетворительно согласуются с расчетными (рис. 3в-3д). Выраженные отличия экспери-

¹ Здесь и далее ¹⁸O, ¹³C, ²⁶Mg, ⁴⁴Ca в выражениях для факторов фракционирования и β-факторов обозначают замещения ¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C, ²⁶Mg/²⁴Mg, ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca, соответственно.

КРЫЛОВ

Симм	Кальцит			Магнезит			Доломит			
моды	HP	[1]	Δ	HP	[1]	Δ	моды	HP	[2]	Δ
Alg	1084.7	1086	1.3	1102.4	1096	-6.4	Ag	234.6	229	5.6
Alu	284.5	_	_	372.1	_	_	Ag	336.2	340	1.2
A1u	1085.4	_	—	1096.7	_	_	Ag	888.3	881.7	8.3
A2g	192.3	_	—	295.6	_	_	Ag	1097.4	1098.1	-1.6
A2g	310.4	_	—	360.8	_	_	Au	170.2	145	24.2
A2g	882.0	_	—	888.3	_	_	Au	310.7	320	-3.3
A2u	125.7	92	-33.7	239.4	230	-9.4	Au	354.2	408	-6.8
A2u	296.2	303	6.8	355.0	362	7.0	Au	878.1	880	-0.9
A2u	874.0	872	-2.0	880.1	876	-4.1	Au	1098.2	1098.1	-1.8
Eg	157.1	156	-1.1	207.6	212	4.4	Eg	175.7	176	-0.3
Eg	276.7	284	7.3	322.9	332	9.1	Eg	294.7	301	-6.3
Eg	710.6	712	1.4	737.4	735	-2.4	Eg	722.7	723	-1.3
Eg	1431.8	1434	2.2	1454.7	1460	5.3	Eg	1436.4	1442	-7.6
Eu	124.4	102	-22.4	237.5	225	-12.5	Eu	166.1	159	16.1
Eu	219.7	223	3.3	298.5	301	2.5	Eu	253.4	252	-1.6
Eu	287.3	297	9.7	344.4	356	11.6	Eu	334.6	340	-10.4
Eu	711.2	712	0.8	746.5	747	0.5	Eu	726.4	723.9	-1.6
Eu	1398.9	1407	8.1	1434.1	1436	1.9	Eu	1414.9	1417	-20.1
Δ_{MSWD}	_	_	12.2/5.3*	_	_	6.9	_	_	_	9.7
$\Delta(\omega_i/\omega_i^{exp})$	_	—	0.127/0.015*	_	_	0.025	_	_	—	0.055
R^2	0.99974	_	_	0.99992	_	_	_	0.99962	_	_
SF	1.00219	_	-	1.00055	_	_	_	1.00264	_	_
σSF	0.00464	_	—	0.00258	_	_	_	0.00477	—	_

Таблица 1. Вычисленные частоты колебаний карбонатов ω (см⁻¹) для единичных ячеек (*N***q** = 1) А. Тригональные карбонаты

Экончание

Б. Арагонит							
Симм.	IID	[2]		Симм.	UD	[2]	
моды	HP	[3]	Δ	моды	HP	[3]	Δ
Δσ	148 5	141.5	7.0	B311	57.6	105.4	_47.8
Δσ	160.8	160.5	0.3	B3u	156.3	164.2	-79
Δσ	194.6	193.8	0.5	B3u	194.6	219.9	-25.3
Δσ	203.2	213.5	-10.3	B3u	696.9	699.8	_2 9
Δσ	203.2	283.5	_5.4	B3u	1444 2	1444 5	-0.3
Ασ	703.2	704.9	-1.7	B2g	97.7	122.5	-24.8
Ag	862.3	853	93	B2g	165.6	179.6	-14.0
Ag	1095.2	1085 5	97	B2g	175.9	189.5	-13.6
Ag	1474 9	1463	11.9	B2g	269.7	271.5	-1.8
Blg	93.5	112.6	-19.1	B2g	700.8	700.6	0.2
Blg	149.9	151.7	-1.8	B2g	1414.1	-	_
Blg	196.8	_	_	B2u	172.5	183.1	-10.6
Blg	212.3	213.9	-1.6	B2u	208.5	207.8	0.7
Blg	705.1	705.7	-0.6	B2u	267.7	259.2	8.5
Blg	1463.1	1461.5	1.6	B2u	286.9	286.9	0.0
Blu	146.8	144.4	2.4	B2u	718.1	718.3	-0.2
Blu	197.8	208.6	-10.8	B2u	861.4	852.2	9.2
Blu	243.4	249.5	-6.1	B2u	1092.8	1082.8	10.0
Blu	292.2	298	-5.8	B2u	1471.0	_	_
Blu	711.1	712.4	-1.3	Au	62.7	_	_
Blu	912.8	908.8	4.0	Au	131.7	_	_
Blu	1092.8	1082.8	10.0	Au	141.7	_	_
B1u	1475.1	1466.6	8.5	Au	259.4	_	_
B3g	181.3	178.8	2.5	Au	691.5	_	_
B3g	206.6	205.1	1.5	Au	1391.6	-	_
B3g	247.9	246.8	1.1				
B3g	259.6	259.5	0.1				
B3g	278.0	—	—				
B3g	713.7	715.8	-2.1				
B3g	911.6	908	3.6				
B3g	1091.5	1085	6.5				
B3g	1592.7	1574	18.7				
Δ_{MSWD}	—	—	11.5/7.6*				
$\Delta(\omega_i/\omega_i^{exp})$	—	—	0.050				
R^2	0.99976	—	—				
SF	0.99604	_	_				
σSF	0.00228	—	_				

Примечания. НР – настоящая работа, $\Delta = \omega_i - \omega_i^{\exp}$, среднеквадратичные отклонения $\Delta_{MSWD} = \sqrt{1/n \sum (\omega_i - \omega_i^{\exp \Box})^2}$,

 $\Delta\left(\omega_{i}/\omega_{i}^{\exp}\right) = \sqrt{1/n \sum\left(1 - \frac{\omega_{i}^{\exp\square}}{\omega_{i}}\right)^{2}}, SF - \text{масштабный фактор, } \sigma_{SF} - \text{стандартное отклонение масштабного фактора, } R^{2} - \text{коэф-}$

фициент детерминации. Индексы Δ_{MSWD} и $\Delta(\omega_i/\omega_i^{exp})$ приведены с учетом и без учета (*) резко выделяющихся мод (Valenzano et al., 2007). Экспериментальные данные: [1] – Hellwege et al. (1970), [2] – Zhuravlev, Atuchin (2020) и ссылки там же), [3] – Carteret et al. (2013).

В соответствии с неприводимыми представлениями группы R⁻³с (кальцит, магнезит) 27 мод колебаний в точке Г (без учета акустических мод) делятся на:

 $\Gamma_{\text{tot}}(\textit{cal},\textit{mgs}) = A_{1g} \oplus 2A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 4E_{g} \oplus 5E_{u}; A_{1g}$ и E_{g} моды активны в спектрах Рамана, A_{2u} и E_{u} активны в инфракрасных спектрах, A_{1u} и A_{2g} спектроскопически неактивны (немые моды). Для доломита (пространственная группа R⁻³):

 Γ_{tot} (dol) = 4E_g \oplus 4A_g \oplus 5E_u \oplus 5A_u. Все моды активны либо в Рамановском (A_g, E_g), либо в инфракрасном спектрах (A_u, E_u). Для арагонита (пространственная группа Pnma):

 Γ_{tot} (*arg*) = 9A_g \oplus 6A_u \oplus 6B_{1g} \oplus 8B_{1u} \oplus 9B_{2g} \oplus 5B_{2u} \oplus \oplus 6B_{3g} \oplus 8B_{3u} Моды A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} активны в Рамановском спектре, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} активны в инфракрасном спектре, моды Au спектроскопически неактивны.

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

Таблица 2. Температурные зависимости 1000lnβ карбонатов

	M	Коэффициенты полинома				
Фаза	Метод определения	а	b	С		
	1000ln	3 ¹⁸ O/ ¹⁶ O				
Кальцит	Настоящая работа	11.61731	-0.35135	0.00896		
	Настоящая работа, SF	11.66034	-0.35444	0.00908		
	Chacko et al., 1991	11.781	-0.35389	0.00871		
	Clayton, Kieffer, 1991	11.60262	-0.420	0.0158		
	Chacko, Deines, 2008	11.57341	-0.36065	0.00921		
	Schauble et al., 2006	11.82380	-0.35494	0.00903		
	Schauble, Young, 2021	11.46663	-0.37432	0.00978		
	Поляков, 2008	12.41005	-0.31930	0.00736		
Кальцит-II	Настоящая работа	12.61359	-0.36714	0.00928		
Магнезит	Настоящая работа	12.62741	-0.38147	0.00983		
	Настоящая работа, SF	13.02103	-0.38231	0.00986		
	Chacko, Deines, 2008	12.69857	-0.40248	0.01026		
	Schauble et al., 2006	12.80697	-0.38774	0.00999		
	Schauble, Young, 2021	12.06980	-0.39928	0.01049		
Доломит	Настоящая работа	12.13264	-0.36695	0.00936		
	Настоящая работа, SF	12.16397	-0.37078	0.00951		
	Chacko, Deines, 2008	11.99693	-0.37396	0.00952		
	Schauble et al., 2006	12.32338	-0.36261	0.0092		
	Schauble, Young, 2021	11.72965	-0.38883	0.01021		
Арагонит	Настоящая работа	11.63702	-0.36723	0.00952		
	Настоящая работа, SF	11.86253	-0.36145	0.00930		
	Chacko, Deines, 2008	11.64129	-0.37983	0.00991		
	Schauble et al., 2006	11.82977	-0.36644	0.00945		
	Schauble, Young, 2021	15.95360	-0.38375	0.01015		
CO_2	Chacko, Deines, 2008	15.76702	-0.86793	0.02842		
	Schauble, Young, 2021	15.65118	-0.85830	0.02816		
	Richet et al., 1977	15.65118	-0.78419	0.023637		
	Chacko et al., 1991	15.85281	-0.83525	0.026319		
	1000ln	$B^{13}C/^{12}C$				
Кальцит	Настоящая работа	24.74146	-1.08046	0.03137		
	Настоящая работа, SF	24.85017	-1.08998	0.03179		
	Chiba et al., 1991	23.63778	-1.78256	0.06211		
	Deines 2004	24.65515	-1.01049	0.02908		
	Schauble et al., 2006	24.40024	-1.07872	0.03121		
	Поляков, 2008	25.03234	-1.03831	0.02928		
Кальцит-П	Настоящая работа	25.86077	-1.11145	0.03220		
Магнезит	Настоящая работа	25.88910	-1.1/126	0.03461		
	Настоящая работа, SF	24.63918	-1.1/383	0.034/2		
	Deines, 2004	25.56288	-1.07421	0.03127		
п	Schauble et al., 2006	25.04203	-1.14462	0.03355		
Доломит	Настоящая работа	25.1/241	-1.11104	0.03228		
	Настоящая раоота, SF	23.96/52	-1.12264	0.03278		
	Deines, 2004	25.06682	-1.02807	0.02965		
Aparoluum	Schauble et al., 2006	23.11983	-1.1081	0.03223		
Арагонит	Настоящая работа	24.92147	-1.11919	0.03277		
	Пастоящая paoota, SF	24.48331	-1.10138	0.03200		
	Defines, 2004 Schewhle et al. 2006	23.03292	-1.08524	0.03185		
CO	Dishet et al. 1077	20.81889	-1.10928	0.052274		
CO_2	Dolyakov Kharlashina 1005	20.03107	-1.01204	0.055320		
	Chacko at al 1001	20.03107	-1.04/09	0.055529		
	Спаско ет аг., 1991	27.33094	-1./8103	0.002031		

Таблица 2. Окончание

Фара	Матал ангаланания	Коэффициенты полинома				
Фаза	метод определения	а	b	С		
	1000lnβ ²	⁶ Mg/ ²⁴ Mg				
Магнезит	Настоящая работа	2.00812	-0.01328	0.00021		
	Настоящая работа, <i>SF</i>	2.1078	-0.01331	0.00021		
	Rustad et al., 2010	2.01280	-0.0102			
	Schauble et al., 2011	2.06924	-0.01295	0.00017		
Доломит	Настоящая работа	2.08001	-0.01314	0.00020		
	Настоящая работа, <i>SF</i>	2.3226	-0.01328	0.00020		
	Rustad et al., 2010	2.11540	-0.0115			
	Schauble et al., 2011	2.11540	-0.01295	0.00017		
	10001nβ ²	⁴⁴ Ca/ ⁴⁰ Ca				
Кальцит	Настоящая работа	1.27701	-0.00591	0.00010		
	Настоящая работа, <i>SF</i>	1.4714	-0.00597	0.00010		
	Rustad et al., 2010	1.33152	-0.0053			
	Поляков, 2008	1.34175	0.005602	-0.00051		
Кальцит-II	Настоящая работа	1.22075	-0.00692	0.00012		
Доломит	Настоящая работа	1.22711	-0.00599	0.00010		
	Настоящая работа, <i>SF</i>	1.2748	-0.00605	0.00010		
	Rustad et al., 2010	0.97924	-0.0041			
Арагонит	Настоящая работа	0.97151	-0.00496	0.00011		

Примечания. SF – частоты скорректированы с учетом масштабного множителя (табл. 1).

Параметры DFT расчетов: Schauble et al., 2006: теория возмущений функционала плотности (DFPT), псевдопотенциалы плоских волн (PW-PP), функционал Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE). Schauble, Young, 2021: присоединенные плоские волны (PAW), функционал *PBE*, использован единый масштабный множитель SF = 1.043. Schauble et al., 2011: *DFPT*, *PP*, *PBE*. Rustad et al., 2010: функционал *B3LYP*, *PW-PP*. Все данные приведены к кубическим полиномам 10001n β от $x = 10^6/T^2$ (K⁻²). Кальцит-II – высокобарическая моноклинная (C2/m) модификация CaCO₃. Для удобства сравнения все результаты пересчитаны к полиному $1000\ln\beta = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$ (K⁻²).

ментов (до $\pm 1\%$) наблюдаются при повышенных температурах (>500°С) при обмене кальцит-СО₂ (Scheele, Hoefs, 1992).

Теоретические факторы фракционирования (DFT-сплошные, на основе модельных спектровпунктирные линии) рассчитаны относительно 1000ln β_{CO_2} (Chacko et al., 1991). Kr – настоящая работа, *DFT* – усредненные результаты, SGE (Schauble et al., 2006), остальные обозначения – см. рис. 2. Экспериментальные данные (точечные линии): Hor (Horita, 2014); NeEp (O'Neil, Epstein, 1966), ScHo (Scheele, Hoefs 1992), RGM (Romanek et al., 1992), Ros (Rosenbaum, 1994, 3aлитый треугольник), JL (Jiménez-López et al., 2001, залитый кружок), Pol (Поляков, 2008). PMA – (база данных GEOCHEQ_ISOTOPE, Поляков и др., 2021). Тройная сплошная линия (б) – совпадающие результаты CO₂-доломит (Kr, DFT, CD). Затемненные квадраты (б) – Ног (показаны результаты при 100 и 150°С, данные для 250°С существенно варьируют, вероятно их искажение, Horita, 2014). В интервале 20-60°С экспериментальные определения 1000lnα_{CO2} при осаждении

ГЕОХИМИЯ том 67 Nº 10 2022 кальцита (Emrich et al., 1970) практически совпадают с результатами DFT расчетов (на рис. Зв линии сливаются).

Сравнение вычисленного фракционирования ¹⁸O/¹⁶O между карбонатами (кальцитом, доломитом) и H₂O с экспериментальными данными представлено на рис. 4. При температурах меньше 100°С вычисленные 10001n α^{18} О кальцит-H₂O (рис. 4а) практически совпадают с экспериментальными результатами (O'Neil et al., 1969), а при температурах менее 20°С - с результатами (Horita. Clavton, 2007). Значения 1000lnα¹⁸О доломит-H₂O отличаются незначительно (0.1-0.2‰) от оценок, основанных на комбинации экспериментальных результатов (Horita, 2014). При Т 200-350°С (рис. 4б) отклонение оценок с применением β-факторов жидкой воды (Schauble, Young, 2021) дает отклонения около -0.5% относительно экспериментальных определений (O'Neil et al., 1969) и при T > 350°С расхождения оценок фактора фракционирования увеличиваются. При расчетах с использованием В-факторов водяного пара отклонения уменьшаются практически до нуля



Puc. 2. Сравнение $1000\ln\beta$ карбонатов, полученных DFT и полуэмпирическими методами. Δ^{18} O и Δ^{13} C по вертикальным осям – отличия $1000\ln\beta^{18}$ O и $1000\ln\beta^{13}$ C результатов настоящей работы и другими данными: сплошная линия на всех графиках (Schauble et al., 2006); SY (Schauble, Young, 2021); CD (Chacko, Deines, 2008); CM (Chacko et al., 1991); CK (Clayton, Kieffer, 1991); Dei (Deines, 2004). Данные настоящей работы приведены с учетом масштабного множителя. Области совпадения результатов ($\Delta \approx 0$) затемнены.

(приближение к критическому состоянию H_2O). Аналогично, при *T* до 300–350°C вычисленные значения 1000ln $\alpha^{18}O$ приближается к экспериментальным при равновесии доломита с водяным паром, а при $T > 350^{\circ}$ С — при равновесии доломита с H₂O в надкритическом состоянии (рис. 46).

Теоретические факторы фракционирования (кальцит- H_2O — сплошные, доломит- H_2O —



Рис. 3. Фракционирование изотопов ${}^{18}O/{}^{16}O$ (а, б) и ${}^{13}C/{}^{12}C$ (в, г, д) между карбонатами и CO_2 .

штрихпунктирные линии) рассчитаны относительно 1000ln $\beta_{H_{2}O}$ (Schauble, Young, 2021: жидкой воды – H_2OL , водяного пара – H_2OV , надкритической фазы – H_2Osc).

Экспериментальные данные по кальциту (пунктирные линии): NCM (O'Neil et al., 1969), KNH (Kim et al., 2007), HC (Horita, Clayton, 2007) и доломиту (штриховая линия): Hor (Horita, 2014), NC (Norton, Clayton, 1966). Результаты Kim, O'Neil, 1997 совпадают с HC и на рисунке не показаны.

В целом можно отметить, что расхождение оценок, полученных "из первых принципов" в

ряде случаев меньше, чем отклонения различных экспериментальных данных между собой. Минимальное расхождение получено по фракционированию ¹⁸O/¹⁶O в системе кальцит-CO₂ (эксперименты Chacko et al., 1991), более выражены отличия факторов фракционирования ¹³C/¹²C. На определение величины изотопного фракционирования карбонатов с H₂O существенно влияет различие β -факторов в зависимости от условий (жидкость, пар, надкритическое состояние).

Вычисленные β-факторы "нетрадиционных" изотопов магния (1000lnβ²⁶Mg) для магнезита практически совпадают с результатами *DFPT*

КРЫЛОВ



Рис. 4. Фракционирование изотопов ¹⁸O/¹⁶O (а: 20–100°C; б: 200–600°C) между карбонатами и H₂O.

(Schauble, 2011), для доломита отличия составляют 0.5–0.2 (0–200°С). Отличие результатов других известных *DFT* вычислений (Rustad et al., 2010) составляет для магнезита 1.4–0.5 (1000ln β^{18} O) и 3.1–1.1 (1000ln β^{13} C) для доломита. Вычисленные в том же интервале температур 1000ln β^{44} Ca отличаются на 2.5–0.9 (кальцит, Rustad et al., 2010) и 0.8–0.2 (доломит, там же).

Фракционирование магнезит — кальцит определяется выражениями (по данным табл. 2, с учетом масштабного множителя):

$$10^{3} \ln \alpha^{18} O_{mgs-cal} = 1.01010x - - 0.02787x^{2} + 0.00078x^{3}, 10^{3} \ln \alpha^{13} C_{mgs-cal} = 1.14764x - - 0.08387x^{2} + 0.00294x^{3}.$$
(2)

Согласно (2), при 0°С равновесное изотопное фракционирование ¹⁸O/¹⁶O между магнезитом и кальцитом достигает 10.4‰ (4.0‰ при 200°С), фракционирование ¹³C/¹²C при 0°С составляет 7.4‰ (3.7‰ при 200°С). Для сравнения, по данным расчетов методом *DFPT* с применением базисных функций в виде плоских волн и псевдопотенциалов (Schauble et al., 2006) 10³lnα¹⁸O_{mgs-cal}(0°C) = = 11.4‰, 10³lnα¹³C_{mgs-cal}(0°С) = 6.0‰. Таким образом отличия результатов, полученных различными методами *DFT*, при низких температурах составляет 1‰ (¹⁸O/¹⁶O) и 1.4‰ (¹³C/¹²C). Результаты, полученные с использованием экспериментальных частот для определения силовых постоянных (Chacko, Deines, 2008; Deines, 2004) отличаются от результатов *DFT* более существенно: $10^3 \ln \alpha^{18} O_{mgs-cal}(0^{\circ}C) = 14.0\%o, 10^3 \ln \alpha^{13} C_{mgs-cal}(0^{\circ}C) =$ = 7.1%o. Отличия температур, вычисленных с применением разных калибровок в диапазоне 0– 200°C, возрастают и особенно существенны при сравнениях результатов *ab-initio* расчетов с полуэмпирическими калибровками (Deines, 2004; Chacko, Deines, 2008), что обуславливается неоднозначным выбором частот при моделировании спектров.

При изоморфном вхождении Mg в решетку кальцита факторы изотопного фракционирования магнезит-кальцит в целом уменьшаются. Для корректировки β -факторов кальцита можно воспользоваться результатами определения 1000ln β в зависимости от содержания Mg (рис. 5):

$$1000 \ln \beta_{cal} (x, Mg) = 1000 \ln \beta_{cal} (x) + + \Delta 1000 \ln \beta_{cal} (Mg) = (a + \Delta a) x + (b + \Delta b) x^{2} + (3) + (c + \Delta c) x^{3},$$

где a, b, c — коэффициенты полиномиальной зависимости 1000ln β без учета вхождения Mg в решетку кальцита (табл. 2), $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ — изменение указанных коэффициентов за счет вхождения Mg (рис. 3). Необходимо отметить, что отклонение от идеальности изоморфизма приводит к существенному отклонению от линейного соотношения 1000ln β vs Mg_{cal}.



Рис. 5. 1000ln β кальцита в зависимости от содержания Mg. Δa , Δb , Δc – изменение соответствующих коэффициентов полиномов температурной зависимости 1000ln β кальцита (табл. 2) при мольной доле Mg в кальците, *m*.

Фракционирование изотопов кислорода и углерода между доломитом и кальцитом. Изотопный термометр доломит-кальцит – один из наиболее применяемых при изучении происхождения карбонатных пород. Термометр первоначально был откалиброван эмпирически (Goldsmith, Graph, 1958) на основе содержания Mg в кальците и кальцит-доломитового сольвуса. Экспериментальная калибровка (Sheppard, Schwartz, 1970) значительно отличается от эмпирической вследствие возможного перераспределения изотопов при охлаждении. Фракционирование изотопов в случае, если кальцит представлен чистым CaCO₃,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

по результатам проведенных в настоящей работе расчетов дается выражениями:

$$10^{3} \ln \alpha^{18} O_{dol-cal} = 0.51533x - 0.01634x^{2} + + 0.00043x^{3},$$
(4)
$$10^{3} \ln \alpha^{13} C_{dol-cal} = 0.43095x - 0.03268x^{2} + + 0.00100x^{3}.$$

При этом $10^{3}\ln\alpha^{18}O_{dol-cal}$ (25°C) = 4.3‰, $10^{3}\ln\alpha^{13}C_{dol-cal}$ (25°C) = 2.1‰, что очень близко результатам других определений (Schauble et al., 2006 при 0°C отличаются на 0.3 и на 0.2‰ при



Рис. 6. Отклонение температуры по доломит-кальцитовому геотермометру относительно результатов настоящей работы. Одинарные линии – по распределению изотопов кислорода, двойные линии – по распределению изотопов углерода. Обозначения – см. рис. 2. Пунктиром ограничена область ошибки при измерении величин δ¹⁸O с точностью ±0.05‰. Данные настоящей работы приведены с учетом масштабного множителя.

 200° C), так что вычисленные в диапазоне 0– 200° C температуры отличаются не более чем на $10-30^{\circ}$ C (рис. 6).

Изоморфное замещение Са на Мg в кальците, наблюдаемое как в условиях накопления осадков, так и при повышенных температурах, существенно влияет на изотопное фракционирование и должно учитываться при расчетах (Jiménez-López et al., 2004; Chacko, Deines, 2008). Если твердый раствор CaCO₃-MgCO₃ идеальный, то справедливо соотношение:

$$\frac{10^{\circ} \ln \alpha (dol - cal)}{- (1000 \ln \beta_{mgs} - 1000 \ln \beta_{cal}) m,}$$
(5)

где m — мольная доля магния в кальците. Результаты близки экспериментальным значениям изотопного фракционирования при синтезе Mgкальцита (при 25°C 10³ln α ¹⁸O возрастает 0.17‰ на моль MgCO₃, Jiménez-López et al., 2004) и составляют при той же температуре 0.13‰ на моль MgCO₃. Учитывая, особенно с увеличением содержания Mg, отклонение от идеальности, при вычислениях факторов изотопного фракционирования (рис. 5) вместо линейного соотношения (5) справедливы более сложные зависимости:

 $10^{3}\ln\alpha(dol-cal) = 1000\ln\beta_{dol} - 1000\ln\beta_{cal}(x,Mg)$, где 1000ln $\beta_{cal}(x,Mg)$ определяется соотношением (3).

Согласно полученным в настоящей работе данным, равновесное фракционирование изото-

пов магния между магнезитом и доломитом при низкой $T(0^{\circ}\text{C})$ составляет $-0.98\%_{o}$, а при $200^{\circ}\text{C} - 0.32\%_{o}$. Другие оценки составляют, соответственно -1.36, $-0.46\%_{o}$ (Schauble et al., 2006) и -2.64, $-0.93\%_{o}$ (Rustad et al., 2010). Фракционирование изотопов кальция по нашим результатам составляет $0.42\%_{o}$ (*cal-dol*), $4.55\%_{o}$ (*cal-arg*) при 0° С и, соответственно 0.13 и 1.60 при 200° С. Другие оценки составляют 1.27 и 0.44 (*cal-dol* 0 и 200° С, Wang et al., 2017), 2.42, 0.85 (Rustad et al., 2010). В паре *cal-arg* разброс менее значительный (4.55 vs 3.33 Wang et al., 2017 при 0° С).

Влияние давления на β-факторы карбонатов

Влияние давления на β-факторы определяется посредством равенства:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial P}\right)_{T} = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} \approx -\frac{1}{K_{T}} \left(\frac{\Delta \ln \beta}{\Delta \ln V}\right)_{T}, \quad (6)$$

где K_T – изотермический модуль объемной упругости, V – объем ячейки, P – давление. Величины β -фактора определены при разных объемах кристаллической решетки и выражены в виде поправок к коэффициентам полиномиального разложения 1000ln β (табл. 3), что согласуется с расчетами влияния P по изменениям частот колебаний (Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998). В качестве оценок K_T приняты значения, рассчитанные в рамках квазигармонического приближения (CRYSTAL17, Erba, 2014).

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В Са-Мg КАРБОНАТАХ

ruomiqu or Binomi		акторы (квазлі арм	enn leekee npheinn	kerine)		
Management	Модуль у	пругости	$\Delta 1000 \ln \beta / \Delta P$			
минерал	<i>К_T</i> , ГПа	K_T	a _P	b _P	c _P	
	1	¹⁸ O	/ ¹⁶ O			
Кальцит	75.40	4.20	0.126660	-0.00557	0.000171	
	Polyakov, Kha	rlashina, 1994*	0.1004	-0.0032	—	
	Полякон	в, 2008**	0.14700	-0.00624	0.00000	
Магнезит	105.98	4.59	0.099316	-0.00362	0.000101	
Доломит	100.25	4.90	0.105119	-0.0046	0.000144	
Арагонит	71.87	5.03	0.117319	-0.00425	0.000128	
	I .	¹³ C	/ ¹² C			
Кальцит	-	_	0.136937	-0.01129	0.000419	
	Полякон	3, 2008**	0.26835	-0.01256	_	
Магнезит	_	_	0.103667	-0.00743	0.000248	
Доломит	_	—	0.116308	-0.01007	0.000388	
Арагонит	_	—	0.127052	-0.01122	0.000462	

Таблица 3. Влияние давления на β-факторы (квазигармоническое приближение)

Примечания. Поправка 1000 ln β на давление Δ 1000 ln $\beta \approx P(\Gamma\Pi a)^*(a_P x + b_P x^2 + c_P x^3)$, где $x = 10^6/T^2$ (K⁻²). Параметры уравнения состояния (*EoS*) карбонатов в *QHA* приближении – см. табл. 4. * Вычисления с использованием параметров Грюнайзена для *EoS* 3-го порядка. ** Пересчитаны к кубическому полиному (P = 0-3 ГПа).

ruomina ii s publicinini cooroninini (200) importation								
Фаза	$V_0, Å^3$	<i>E</i> , a.u.	<i>К_Т</i> , ГПа	K _T	Метод	Источник		
Кальцит	121.83	-1883.1557	75.40	4.20	DFT	Наст. работа		
	122.60	_	73.46	4.00*	Эксп.	ReAn99		
Магнезит	91.59	-928.1875	105.98	4.59	DFT	Наст. работа		
	93.18	_	97.1	5.44	Эксп.	LFOKF08		
	93.18	_	108.4;110.3;107.2	4.00*	Эксп.	LFOKF08		
	93.07	_	108	5.00	Эксп.	FGK02		
Доломит	105.20	-1405.6751	100.25	4.90	DFT	Наст. работа		
	106.74	_	94	4*	Эксп.	RoRe92		
Арагонит	228.63	-3766.2839	71.87	5.03	DFT	Наст. работа		
	226.71	_	65.24	4.95	Эксп.	LZCWQ15		
	232.50	_	66.09	4.64	DFT	HLHXL17		
	227.11	—	65.78	5.10	Эксп.	LSGBD17		
	227.11	—	67.08	4.74	Эксп.	LSGBD17		
			•		•			

Таблица 4. Уравнения состояния (*EoS*) карбонатов

Примечания. Вычисления по алгоритму Erba (2014). * Экспериментальные данные согласованы со значением $K_0 = 4$. LFOKF08 (Litasov et al., 2008), RoRe92 (Ross, Reeder, 1992), ReAn99 (Redfern, Angel 1999), FGK02 (Fiquet et al., 2002), LZCWQ15 (Li et al., 2015), HLHXL17 (Huang et al., 2017), LSGBD17 (Litasov et al., 2017).

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022



Рис. 7. Изменение β-фактора в зависимости от объема решетки кальцита (*V*).

Увеличение величины β-фактора в результате компрессии может компенсироваться его уменьшением при тепловом расширении:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T}\right)_{P} = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} \approx \alpha_{T} \left(\frac{\Delta \ln \beta}{\Delta \ln V}\right)_{P}, \quad (7)$$

где α_T – коэффициент объемного теплового расширения ($\Delta\beta = 0$ если $\alpha_T \Delta T = \Delta P/K_T$).

Отклонения от линейности зависимости $\beta(V)_T$ пренебрежимо малы, так что $\partial \ln \beta / \partial V$ постоянные (для каждого карбоната) величины (пример $\beta(V)$ кальцита при разных температурах показан на рис. 7), K_T меняется в зависимости от давления (учтена первая производная по давлению: $K_T \approx K_{T,0} + K'_{T,0}P$), α_T зависит от температуры ($\alpha_T \approx \alpha_T + \alpha_T T$).

При давлениях до 1.5 ГПа, ограничивающих поле стабильности кальцита-I, максимальный вычисленный эффект давления составляет 1.4‰ по кислороду (1.5‰ по углероду). При более высоких давлениях кальцит-I становится неустойчивым и переходит в высокобарическую фазу кальцит-II, что сопровождается увеличением β (табл. 2). Возможный геотермический градиент ограничивает изменение β -факторов под влиянием давления. При давлении 2 ГПа, изменение 1000ln β достигает 2.0, 0.8 и 0.3 ($T = 0, 200, 500^{\circ}$ С), но учитывая возможные геотермические градиенты, может превышать 0.5–1.0 только в условиях сверхдавлений (при геотермическом градиенте менее $\approx 10^{\circ}/K_{M}$). Выражения зависимости $1000\ln\beta$ от давления для Ca–Mg карбонатов представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом "замороженных фононов" теории функционала плотности (*DFT*) с использованием полноэлектронных базисов впервые определены совокупности β -факторов (¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C, ²⁶Mg/²⁴Mg и ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca) Ca-Mg карбонатов в гармоническом и квазигармоническом приближениях при температурах от 0 до 1500°C. Для достижения представительности волновых векторов при суммировании применен метод расширенных ячеек (с увеличение объема в 16 раз для кальцита, магнезита и доломита и в 8 раз для арагонита).

Результаты определения факторов изотопного фракционирования, полученные различными методами *DFT*, отличаются вследствие применения разных функций для описания атомов (наборы базисов в виде плоских волн или линейные комбинации атомных орбиталей в виде гауссианов, полноэлектронные или с псевдопотенциалами), различных функционалов для описания взаимодействия атомов и других параметров. Наши оценки во многом согласуются с определениями β -факторов методом теории возмущений функционала плотности (*DFPT*, Schauble et al., 2006). Например, кислородные β -факторы кальцита и

магнезита при 25°С отличаются, соответственно на 0.6 и 0.3, а при 300°С – на 0.1 и 0.2. Различие углеродных β -факторов составляет для кальцита 0.5 (25°С) и 0.2 (300°С); для магнезита, соответственно 1.7 и 0.7. Существенные расхождения наблюдаются с некоторыми другими оценками β -факторов, особенно по углероду (Deines, 2004): при 25°С расхождения доходят до 6.3 (кальцит), 6.6, 6.4 (магнезит, доломит), 4.7 (арагонит). Применение "универсального" масштабного фактора (*SF* = 1.043, Schauble, Young, 2021) приводит к увеличению 10001n β ¹⁸O на 0.9–1.0 при 0°С (0.5–0.6 при 200°С).

Автор признателен рецензентам Е.О. Дубининой и В.Б. Полякову за конструктивные замечания, которые способствовали дополнению и исправлению работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-27-00275, https:// rscf.ru/project/22-27-00275/

ПРИЛОЖЕНИЕ

Частоты колебаний вычислены с использованием метода "замороженных фононов" (CRYS-TAL17, Dovesi et al., 2018) с применением набора гауссовых полноэлектронных базисов и гибридного функционала *B3LYP* после оптимизации геометрических параметров решетки, включая размеры и положения всех атомов. В методе "замороженных фононов" энергия фонона вычисляется как функция амплитуд смещений через различия энергий решетки со смещениями и идеальной решетки. Нахождение частот фононов в точке $\Gamma(0,0,0)$ сводится к диагонализации взвешенной на массы атомов матрицы вторых производных энергии по смещениям атомов:

$$W_{\alpha i,\beta j}(0) = \sum_{G} \frac{H_{\alpha i,\beta j}^{0G}}{\sqrt{M_{i}M_{j}}},$$
(A.1)

где H_{ij}^{0G} — это вторая производная энергии относительно смещений атома α в ячейке 0 вдоль координаты α и атома β в ячейке *G* вдоль координаты β относительно положений равновесия:

$$H^{0G}_{\alpha i,\beta j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right], \tag{A.2}$$

 M_i, M_j — массы соответствующих атомов (например, Dovesi et al., 2013). Совокупность собственных значений матрицы W, представляет квадраты частот колебаний ω^2 .

Применялись наборы базисов, Mg 8-511d1G, Ca 86-511d21G, C 6-311d11G, O 8-411d11G(1), (http://www.crystal.unito.it). Точность вычислений контролировалась параметром TOLINTEG

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

8 8 8 9 27, критерий сходимости энергии самосогласованного поля (*SCF*) установлен на уровне 10^{-12} Хартри. Узлы суммирования обратной решетки (6, 6) соответствует 32 (кальцит, магнезит), 40 (доломит) и 112 (арагонит) независимым k-векторам неприводимой части зоны Бриллюэна. Процесс оптимизации геометрии решетки включал релаксацию координат ядер атомов и параметров решетки по квази-ньютоновскому алгоритму.

Значения вычисленных частот колебаний зависят от выбора **q**-векторов, по которым проводится суммирование в пределах зоны Бриллюэна. Точность средних значений в выражении (1) улучшается в том числе, при расчетах по расширенным ячейкам ("суперячейкам"), которые получаются путем целочисленных линейных преобразований исходных единичных ячеек. Волновой вектор **q** расширенной ячейки является вектором обратной решетки, линейные размеры которой должны быть не менее чем $2\pi/|\mathbf{q}|$. Определители матриц преобразований det{L} соответствуют количеству волновых векторов при суммировании в (1), т.е. *N***q**. Для оценки влияний *N***q** на результаты (β-факторы) для карбонатов частоты колебаний вычислены по расширенным ячейкам разных объемов, соответствующим Nq = 1, 2, 4, 8, 16 и 27. Сходимость (с точностью <0.01%) достигнута при Nq = 16 (Nq = 8 для арагонита). Соответствующие матрицы преобразования, сохраняющие симметрии исходных ячеек {100/010/001} (единичная ячейка), $\{211/121/112\}(Nq = 4), \{200/020/002\}$ (Nq = $\{0-2-2/-20-2/-2-20\}$ (Nq = 16), = 8). and $\{300/030/003\}$ (Nq = 27). Такие расширенные ячейки при суммировании эквивалентны 1, 2, 4, 8, 16, и 27 k-точкам первой зоны Бриллюэна (Г-точке) по схеме Монкхерста–Пэка (Monkhorst, Pack, 1976). Совокупность частот колебаний в Г-точке не зависит от объема суперячейки, поскольку центр суперячейки остается неподвижным при заданных преобразованиях.

Вычисления проводились в два этапа: оптимизацию геометрических параметров решетки и затем, определение частот колебаний изотопологов. В процессе оптимизации геометрии по квази-ньютоновскому алгоритму определялись координаты ядер атомов и параметры решетки с минимальной энергией. Сходимость в процессе оптимизации оценивалась по среднеквадратичному отклонению (RMS) и абсолютному значению наибольшей компоненты градиентов и смещений ядер для всех атомов. Для максимальных и среднеквадратичных (RMS) градиентов выбраны значения (0.00012, 0.00003 а.и). Достоверность проведенных DFT вычислений подтверждается сравнением вычисленных в результате оптимизации геометрических параметров ячеек с экспериментальными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Поляков В.Б. (2008) Равновесные факторы фракционирование изотопов кальцита. В сб. Экспериментальные исследования эндогенных процессов: Памяти академика В.А. Жарикова. (Под ред. Рябчикова И.Д., Шаповалова Ю.Б., Осадчего Е.Г.) Черноголовка. Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 20-16.

Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. (2021) Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе GEOCHEQ_ISOTOPE: изотопы кислорода. *Геохимия*. **66**(11), 1050-1066.

Polyakov V.B., Mironenko M.V., Alenina M.V. (2021) Simultaneous Calculation of Chemical and Isotope Equilibria Using the GEOCHEQ_Isotope Software: Oxygen Isotopes. *Geochem. Int.* **59**(11), 1090-1105.

Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., Воронин М.В., Осадчий В.О., Сипавина Л.В., Чареев Д.А., Тюрин А.В., Гуревич В.М., Гавричев К.С. (2019) Изотопные факторы железа и серы для пирита по данным экспериментальных гамма-резонансных исследований и теплоёмкости. *Геохимия.* **64**(4), 372-386.

Polyakov V.B., Osadchii, E.G., Voronin, M.V., Osadchii V.O., Sipavina L.V., Chareev D.A., Tyurin A.V., Gurevich V.M., Gavrichev K.S. (2019) Iron and Sulfur Isotope Factors of Pyrite: Data from Experimental Mössbauer Spectroscopy and Heat Capacity. *Geochem. Int.* **57**(4), 369-383.

Bebout G.E. (1995) The impact of subduction-zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling. *Chem. Geol.* **126**(2), 191-218.

Bigeleisen J., Mayer M.G. (1947) Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.* **15**(5), 261-267.

Bottinga Y. (1968) Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 301-307.

Carteret C., De La Pierre M., Dossot M., Pascale F., Erba A., Dovesi R. (2013) The vibrational spectrum of $CaCO_3$ aragonite: A combined experimental and quantum-mechanical investigation. J. Chem. Phys. **138**(14), 014201.

Chacko T., Deines P. (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(15), 3642-3660.

Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R. (1991) Oxygen and carbon isotope fractionations between CO_2 and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**(10), 2867-2882.

Chiba H., Chacko T. Clayton R.N., Goldsmith J.R. (1989) Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Application to geothermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(11), 2985-2995.

Clayton R.N., Goldsmith J.R., Mayeda T.K. (1989) Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**(3), 725-733.

Clayton R.N., Kieffer S.W. (1991) Oxygen isotopic thermometer calibrations. *Spec. Publ. – Geochem. Soc.* **3**, 3-10.

Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **227**(1), 73-85.

De La Rocha C. and DePaolo D.J. (2000) Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. *Science*. **289**, 1176-1178.

Deines P. (2004) Carbon isotope effects in carbonate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(12), 2659-2679.

DePaolo D.J. (2004) Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 255-288.

Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. (2018) Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8**(4), e1360.

Dovesi R., Ferrari A.M., De La Pierre M., Orlando R., Noel Y. (2013) Structure and vibrational spectra. In: Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. **9**, 971-987.

Emrich K., Ehhalt D.H., Vogel J.C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **8**(5), 363-371.

Erba A. (2014) On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques. *J. Chem. Phys.* **141**(12), 124115.

Fallon T., Green, D.H. (1989) The solidus of carbonated, fertile peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **94**(3–4), 364-370.

Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M. (2002) Structural refinements of magnesite at very high pressure. *Am. Mineral.* **87**(8–9), 1261-1265.

Gillet P., McMillan P., Schott J., Badro J., Grzechnik A. (1996) Thermodynamic properties and isotopic fractionation of calcite from vibrational spectroscopy of ¹⁸O-substituted calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(18), 3471-3485.

Hammouda T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**(1–2), 357-368.

Hellwege K.H., Lesch W., Plihal M., Schaack G. (1970) Zwei-Phononen-Absorptionsspectrum und Dispersion der Schwingungszweige in Kristallen der Kalkspatstruktur. *Z Physik.* **232**, 61-86.

Heuser A., Eisenhauer A., Boehm F., Wallmann K., Gussone N., Pearson N., Naegler T.F., Dullo W.-C. (2005) Calcium isotope ($\delta^{44}/^{40}$ Ca) variations of Neogene planktonic foraminifera. *Paleoceanography.* **20**, PA2013.

Higgins J.A., Schrag D. (2010) Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(17), 5039-5053.

Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D. (1998) A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*. **281**(5381), 1342-1346.

Horita J. (2014) Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water– CO_2 to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **129**(1), 111-124.

Horita J., Clayton R.N. (2007) Comment on the studies of oxygen isotope fractionation between calcium carbonates

and water at low temperatures by Zhou and Zheng (2003; 2005). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**(12), 3131-3135.

Huang J., Li S.-G., Xiao Y., Ke S., Li W.-Y., Tian Y. (2015) Origin of low δ^{26} Mg Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **164**, 298-317.

Huang D., Liu H., Hou M.-Q., Xie M-Y., Lu Y.-F., Liu L., Yi L., Cui Y.-J., Li Y., Deng L.-W., Du J.-G. (2017) Elastic properties of CaCO₃ high pressure phases from first principles. *Chin. Phys. B.* **26**(8), 089101.

Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*. **427**(6969), 60-63.

Jiménez-López C., Caballero E., Huertas F.J., Romanek C.S. (2001) Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**(19), 3219-3231.

Jiménez-López C., Romanek C.S., Huertas F.J., Ohmoto H., Caballero E. (2004) Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(16), 3367-3377.

Kaufman A., Knoll A. (1995) Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Res.* **73**(1–4), 27-49.

Kim S.-T., O'Neil J.R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(16), 3461-3475.

Kim S.-T., O'Neil J.R., Hillaire-Marcel C., Mucci A. (2007) Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg²⁺ concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**(19), 4704-4715.

Lea D.W. (2014) Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, **8**, 373-397. Oxford: Elsevier.

Li Y., Zou Y., Chen T., Wang X., Qi X., Chen H., Du J., Li B. (2015) P-V-T equation of state and high-pressure behavior of CaCO₃ aragonite. *Am. Mineral.* **100**(10), 2323-2329.

Litasov K.D., Fei Y., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K. (2008) Thermal equation of state of magnesite to 32 ΓΠa and 2073 K. *Phys. Earth Planet. Inter.* **168**(3–4), 191-203.

Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Bekhtenova A.E., Dorogokupets P.I., Danilov B.S., Higo Y., Akilbekov A.T., Inerbaev T.M. (2017) P-V-T equation of state of $CaCO_3$ aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study. *Phys. Earth Planet. Inter.* **265**(1), 82-91.

McDermott F. (2004) Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quat. Sci. Rev.* **23**(7–8), 901-918.

Meyer K.M., Yu M., Lehrmann D., van de Schootbrugge B., Payne J.L. (2013) Constraints on Early Triassic carbon cycle dynamics from paired organic and inorganic carbon isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 429-435.

Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope software: carbon isotopes. *Geochem. Int.* **56**(13), 1354-1367.

Monkhorst H., Pack J. (1976) Special points for Brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B.* **13**, 5188-5192.

O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51(12), 5547-5558.

O'Neil J.R., Epstein S. (1966) Oxygen isotope fractionation in system dolomite-calcite-carbon dioxide. *Science*. **152**(3719), 198-201.

Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1994) Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmo-chim. Acta.* **58**(21), 4739-4750.

Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1995) The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(12), 2561-2572.

Polyakov V.B. (1998) On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(18), 3077-3085.

Redfern S.A.T., Angel R.J. (1999) High-pressure behavior and equation of state of calcite, CaCO₃. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(1), 102-106.

Richet P., Bottinga Y., Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5**, 65-10.

Rosenbaum J.M. (1994) Stable isotope fractionation between carbon dioxide and calcite at 900°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(17), 3747-3753.

Romanek C.S., Grossman E.L., Morse J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**(1), 419-430.

Ross N.L., Reeder R.J. (1992) High-pressure structural study of dolomite and ankerite. *Am. Mineral.* **77**(3–4), 412-421.

Rustad J.R., Casey W.H., Yin Q.-Z., Bylaska E.J., Felmy A.R., Bogatko S.A., Jackson V.E., Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of $Mg^{2+}(aq)$, $Ca^{2+}(aq)$, and $Fe^{2+}(aq)$ with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(22), 6301-6323.

Schmidt M., Xeflide S., Botz R., Mann S. (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(19), 4665-4674.

Schauble E.A., Ghosh P., Eiler J.M. (2006) Preferential formation of ${}^{13}C-{}^{18}O$ bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**(10), 2510-2529.

Schauble E.A. (2011) First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**(3), 844-869.

Schauble E.A., Young E.D. (2021) Mass Dependence of Equilibrium Oxygen Isotope Fractionation in Carbonate, Nitrate, Oxide, Perchlorate, Phosphate, Silicate, and Sulfate Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **86**, 137-178.

Scheele N., Hoefs J. (1992) Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO_2 : an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 35-45.

Sheppard S.M.F., Schwarcz H. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **26**, 161-198.

Shirasaka M, Takahashi E., Nishihara Y., Matsukage K., Kikegawa T. (2002) In situ X-ray observation of the reaction dolomite = aragonite + magnesite at 900-1300 K. *Am. Mineral.* **87**(7), 922-930.

Shiryaev A.A., Polyakov V.B., Rols S., Rivera A., Shtnderova O. (2020) Inelastic neutron scattering: a novel approach towards determination of equilibrium isotopic fractionation factors. Size effects on heat capacity and beta-factor of diamond. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 13261. Tipper E.T., Galy A., Gaillardet J., Bickle M.J., Elderfield H., Carder E.A. (2006) The magnesium isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**(1–2), 241-253.

Valenzano L, Noël Y., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Ferrero M., Dovesi R. (2007) Ab initio vibrational spectra and dielectric properties of carbonates: magnesite, calcite and dolomite. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 991-1000.

Wang W., Qin T., Zhou C., Huang S., Wua Z., Huang F. (2017) Concentration effect on equilibrium fractionation of Mg–Ca isotopes in carbonate minerals: Insights from first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **208**, 185-197.

Zhuravlev Y.N., Atuchin V.V. (2020) Comprehensive density functional theory studies of vibrational spectra of carbonates. *Nanomaterials*. **10**(2275), 2-19.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОКРАИННО-ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЫ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ И СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

© 2022 г. А. И. Гресов^{а,} *, А. В. Яцук^{а,} **, К. И. Аксентов^а, В. В. Саттарова^а, Д. А. Швалов^а, Н. В. Зарубина^b

> ^а Тихоокеанский океанологический институт им В.И. Ильичёва ДВО РАН, Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия ^bДальневосточный геологический институт ДВО РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: gresov@poi.dvo.ru **e-mail: yatsuk@poi.dvo.ru Поступила в редакцию 08.12.2021 г. После доработки 22.01.2022 г. Принята к публикации 27.01.2022 г.

Представлены данные геохимических исследований плейстоценовых отложений центральной части внешнего шельфа Восточно-Сибирского моря, континентального склона и котловины Полволников Северного Ледовитого океана. Изученные осадки внешнего шельфа и континентального склона относятся к алевритопелитовому типу осадков, бровки шельфа и котловины Подводников – пелитоалевритовому. Содержание псаммитовой фракции не превышает 10%, каменного материала – 1%. Данные особенности предопределяют распределение максимальных показателей плотности отложений и медианных диаметров в осадках внешнего шельфа, минимальных – котловины Подводников. Аналогичной изменчивостью характеризуется распределение в изученных осадках содержаний Сорг и Скарб. Средние значения влажности донных отложений района исследований закономерно возрастают в направлении "шельф-пелагиаль". Изучение химического и газового состава донных осадков в этом же направлении позволило выделить четыре основные группы геохимических ассоциаций в плейстоценовых отложениях района исследований. Донные отложения внешнего шельфа характеризуются максимальными концентрациями первой группы химических элементов (Si, Sr, Ва) и метана (до 0.102 см³/кг), бровки шельфа – второй – (Cd, Hg, U, K, Ca) и минимальными – ме-тана (до 0.002 см³/кг). В осадках континентального склона установлены максимальные концентрации третьей группы (Cu, Zn, Ti, Be, Nb, Ag, Tl, Pb, Lu, Tm, Tb, Ho, Eu, Yb, Er, Dy), котловины Под-водников – четвертой – (Mn, Fe, Al, Cr, P, Mg, Mo, Ni, Sb, Sn, As, Th, Co, Ga, W, Hf, Rb, V, Cs, Sc, Li, Gd, Sm, Pr, Nd, La, Ce) и промежуточные – метана (до 0.051 см³/кг). Максимальными значениями суммарной концентрации гомологов метана (до C_5 включительно – 0.006 см³/кг), δ^{13} C-CH₄ $(до - 36.0\%), \delta^{13}$ С-С₂Н₆ (до -17.2‰), молекулярной массы (до 27.5 г/моль), коэффициентов преобразованности и "влажности" углеводородной фракции характеризуются плейстоценовые отложения континентального склона и подножья котловины Подводников, минимальными — внешнего шельфа. Установленные значения изотопно-газогеохимических показателей указывают на доминирование в изученных осадках эпигенетических углеводородных газов различных газоматеринских источников. В результате исследований установлены прямые и обратные корреляционные связи геохимических и изотопно-газогеохимических показателей. На основе полученных данных выполнена оценка нефтегазоперспективности района исследований.

Ключевые слова: плейстоценовые донные отложения, органическое вещество, химический состав, углеводородные газы, изотопно-газогеохимические показатели, нефтегазоносность, Восточно-Сибирское море, Северный Ледовитый океан

DOI: 10.31857/S001675252210003X

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (OB) и углеводородные газы (УВГ) донных отложений морей и океанов являются важнейшими компонентами осадочной оболочки Земли. Знание закономерностей их распределения и накопления важно не только в теоретическом плане, для понимания процессов седиментогенеза и диагенеза, но и имеет непосредственное отношение к палеогеографическим и палеогеохимическим исследованиям, а также — к оценке минеральных ресурсов, прежде всего нефти и газа.

Оценка перспектив нефтегазоносности новых территорий базируется в настоящее время на осадочно-миграционной теории образования УВГ, в основе которой лежит ОВ, рассматриваемое в рамках этой теории в качестве материнского – для газа и нефти. Согласно существующим представлениям о наличии фильтрационно-диффузионного массопереноса УВГ из залежей в перекрывающие их отложения, газогеохимические показатели донных осадков являются прямыми признаками нефтегазоносности недр (Старобинец и др., 1993; Яшин, Ким, 2007; Abrams, 2017).

Первые сведения об органической насыщенности и составе УВГ донных осадков Восточно-Сибирского моря (ВСМ) получены сотрудниками НИИГА при проведении геохимических исследований на попутных судах ММФ СССР в период 1975–1981 гг.¹.

Наиболее полные сведения по геохимии донных отложений шельфа ВСМ и Северного Ледовитого океана (СЛО) в последующие годы приведены в работах (Романкевич и др., 1982; Галимов, Кодина, 1982; Данюшевская и др., 1990; Кошелева, Яшин, 1999; Романкевич, Ветров, 2001; Геология..., 2003; Ветров и др., 2008; Yamamoto et al., 2008; Yamamoto, Polyak, 2009; Stein et al., 2009; Гусев и др., 2012, 2013; Шакиров и др., 2013; Астахов и др., 2013; О'Regan et al., 2017; Петрова и др., 2018; Аstakhov et al., 2019; Севастьянов и др., 2019, 2020).

Целью исследований являлось изучение особенностей распределения OB, химического и газового состава плейстоценовых отложений центральной части внешнего шельфа ВСМ, континентального склона и котловины Подводников СЛО. Прикладная задача заключалась в газогеохимической оценке перспектив нефтегазоносности района исследований. Актуальность работы обусловлена не только слабой изученностью района, но и приоритетом научных исследований в Арктической зоне Российской Федерации.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследований являлись керны донных осадков длиной 45—500 см, отобранные гидростатическими трубками в ходе проведения российско-китайских экспедиций на НИС "Академик М.А. Лаврентьев" в 2016 году (рейс LV-77, станции 23-31) и 2020 году (рейс LV-90, станции 4, 5). Всего в районе исследований выполнено 12 станций, на глубинах моря 57—2567 м. Исходя из целевых задач работы, для опробования плейстоценовых осадков использовался средний и нижний горизонт кернов (табл. 1).

Изучение водно-физических свойств и гранулометрического состава осадков осуществлялось в лаборатории геохимии осадочных процессов ТОИ ДВО РАН. Определение плотности и влажности выполнено методом режущего кольца и термостатно-весовым методом, гранулометрического состава — методом лазерной дифрактометрии с использованием лазерного анализатора размера частиц Analyzette 22 NanoTec (Fritsch).

Определение химического элементного состава и ОВ, отобранных донных осадков, осуществлялось в аккредитованном Аналитическом центре (лаборатория аналитической химии) ДВГИ ДВО РАН. Общий органический и неорганический углерод определялся методом ИК-детектирования на анализаторе TOC-V (Shimadzu, Япония). Основные химические элементы (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) определялись методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре iCAP 7600Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Микроэлементы (Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Vi, Th, U) и P39 (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Agilent 7700 (Agilent Technology, США). Для оценки достоверности результатов анализов использовался стандартный образец Геологической службы США MAG-1.

Изучение состава газов и газонасыщенности донных отложений осуществлялось методом поинтервального отбора проб осадка керна в герметические сосуды с последующей их дегазацией. В процессе опробования отобрано 18 герметических сосудов и проанализировано 54 пробы газа трех стадий дегазации (свд - свободное газовыделение, тд и твд – термо и термовакуумная дегазация). Методика опробования, дегазации, расчета состава газа и газонасыщенности изученных отложений соответствовала действующему нормативному руководству (Руководство..., 1985). Хроматографический анализ газа проводился в аттестованной Росстандартом лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН на хроматографах "Хроматэк-Газохром 2000" (ЗАО СКБ Хроматэк, Россия) и "КристалЛюкс-4000М" (ООО "НПФ "Мета-хром" Россия) по оптимизированным для выполненных исследований методикам в соответствии С (ГОСТ 31371.3-2008).

Установленные значения показателей молекулярной массы УВ-фракции ($M_{\rm VB}$) и коэффициента "влажности" $K_{\rm вл}$ использовались в работе как индикаторы генетических особенностей УВГ раз-

¹ Органическое вещество и углеводородные газы донных отложений Арктических морей СССР (1981) Отчет о НИР/ Яшин Д.С., Ленинград: НИИГА, 232 с.

Район исследований	Номер станции	Глубина моря, м	Рейс	Длина керна, м	Интервалы опробования керна, м	Методы исследований*
Внешний шельф	4	57	LV90	1.37	0.40-0.50 0.80-0.90 1.17-1.27	ЛД, PK, TB, TOC, ICP-MS, ICP-AES, ДГ, ГХ
	31 32	90 67	LV77 1 V77	1.18 1.65	0.90 - 1.10 1 40 - 1 60	», IRMS » IRMS
Бровка шельфа	5	104	LV90	3.20	$\begin{array}{c} 0.60 - 0.75 \\ 0.90 - 1.10 \\ 1.80 - 2.00 \\ 2.10 - 2.20 \\ 2.90 - 3.10 \end{array}$	», IRMS ЛД, PK, TB, TOC, ICP- MS, ICP-AES, ДГ, ГХ
	23	140	LV77	1.20	0.95-1.10	», IRMS
Континентальный склон	30 24 25 29	132 248 296 370	LV77 LV77 LV77	0.45 1.20 2.50 3.20	0.35-0.45 1.00-1.15 2.25-2.45 3.00-3.20	» » »
Верхняя терраса, котловина	26 27	1494 2565	LV77 LV77 LV77	4.12 4.10	3.90–4.10 3.80–4.00	» »
	28	1365	LV77	5.00	4.45-4.75	»

Таблица 1. Характеристика донных станций и методы исследований керна осадков

Примечания. Методы исследований^{*}: ЛД – лазерной дифрактометрии. РК – режущего кольца. ТВ – термостатно-весовой, ТОС – ИК-детектирования, ICP-MS – атомно-эмиссионной спектрометрии, ICP-MS – масс-спектрометрии. ДГ – дегазационный. ГХ – газовой хроматографии. IRMS – изотопной масс-спектрометрии.

личных газоматеринских источников. Показатель M_{yB} (г/моль) представляет из себя суммарную величину, средневзвешенных масс индивидуальных компонентов углеводородной фракции C_1-C_5 (Велев, 1981; Гресов, 2011). Значения коэффициента "влажности" рассчитывались по формуле (Abrams, 2005):

$$\mathbf{K}_{\rm BJI} = \Sigma \mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_5 : \ \Sigma \mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_5 \times 100\%, \tag{1}$$

где $C_1 - C_5$ — весовые концентрации метана и его гомологов, нормированные по отношению к M_{yB} в долях на 1000.

Для определения генезиса газов в работе использованы данные масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS) δ^{13} C-CH₄, δ^{13} C-C₂H₆ и δ^{13} C-CO₂ (Гресов и др., 2016, 2020а), установленные в лабораториях ДВГИ ДВО РАН, ВСЕГИИ и Университета Хоккайдо на масс-спектрометрах Finnigan MAT-253, Deltaplus XL (с приставкой GC Combustion III), выполненные по аттестованным и оптимизированным для исследований методикам (Velivetskaya et al., 2015).

Статистическая обработка результатов выполнена с использованием программного пакета "STATISTICA" 10.0. Оцифровка и интерпретация результатов исследований производилась в программном комплексе ESRI®ArcGIS с помощью

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

модуля Geostatical Analyst по методу обратных взвешенных расстояний (IDW).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В геоструктурном отношении район исследований (рис. 1) представлен Северной структурной террасой, поднятиями Лонга и Кучерова, Ломоносово-Менделеевской флексуро-разломной зоной и прогибом Вилькицкого, в пределах которого сформировался Предвосточносибирский осадочный бассейн (котловины Подводников СЛО).

Исследуемый район ВСМ и СЛО почти круглогодично покрыт ледовым покровом, и лишь в летне-осенний период эпизодически освобождается ото льда, что определяет труднодоступность проведения научно-исследовательских работ.

Суммарное направление движения вод района предопределяется взаимодействием постоянных и дрейфовых течений, создающих сложную схему их движения. Среди последних главенствуют тихоокеанские течения, поступающие с юго-востока со стороны Берингова пролива, и лишь на северо-западе проникают атлантические воды со стороны Новосибирских островов (Кошелева, Яшин, 1999).

Течения западной части района исследований, встречаясь с потоком распресненных вод Инди-



Рис. 1. Структурно-тектоническая карта (Государственная..., 2015, 2016) и схема геохимического опробования района исследований: 1 – Предвосточносибирский осадочный бассейн (Хаин и др., 2009). 2 – геоструктуры: 1 – прогиб Вилькицкого, 2 – поднятие Кучерова, 3 – Ломоносово-Менделеевская флексуро-разломная зона, 4 – поднятие Лонга, 5 – Северная структурная терраса. 3 – тектонические нарушения: а – установленные, б – предполагаемые. 4 – изолинии мощности осадочного чехла, км. 5 – изобаты, м (-200 м – верхняя граница континентального склона). Донные станции и их номера: 6 – газового и геохимического опробования LV-77, LV-90. 7 а – датировки возраста осадков, станции 20GC, 23GC, 24GC проект SWERUS-C3 "IB Oden" (O'Regan et al., 2017), АФ-07-29 (Гусев и др., 2013); 6 – литолого-химического и биохимического опробования АФ-07-29, 08-06, 08-07, 08-08 (Петрова и др., 2018). *I–I* и *II–II* – газогеохимические профили.

гирки (рис. 2), создают общее выносное движение к северу, неся значительную массу взвешенного вещества (Романкевич, Ветров, 2001; Севастьянов и др., 2019). Развитие течений Арктического бассейна ограничено материковым склоном, прижимаясь к которому, оно увлекает воды на север и северо-запад — в сторону Гренландского моря, становясь элементом системы трансарктических течений. Течения в котловине Подводников образуют круговое движение вод, вероятно, с застойной зоной в ее центре (Атлас Арктики, 1985; Государственная..., 2015).

Внешний шельф района исследований представлен субгоризонтальной и сменяющей ее наклонной равниной, осложненной островными поднятиями Жаннетты и Генриетты. Однообразие равнины нарушается выступом Де-Лонга и сетью подводных долин, преимущественно параллельных между собой (Гусев и др., 2012). Окраинно-шельфовая зона ВСМ представлена территорией внешнего шельфа и бровки шельфа, ограниченной изобатами –100 и –200 м. Начиная с глубин 300 м, уклоны возрастают. Максимальные уклоны начинаются с отметок 500–700 м, достигая значений 0.07°. В котловине Подводников глубины моря превышают 2500 м. Верхняя терраса и подножье котловины трассируется на глубинах 1200–2000 и 2100–2400 м (Казанин и др., 2017).

По данным (O'Regan et al., 2017) установлено, что в пределах внешнего шельфа (поднятие Лон-



Рис. 2. Схематическая карта течений (Атлас Арктики, 1985) и распределения содержаний С_{карб} (а) и С_{орг} (б) в осадках района исследований (в %); изобата –200 м – бровка шельфа.

га, рис. 1) возраст донных осадков станции 20GC (глубина моря 115 м, длина керна 83 см) в интервале 56-58 см составляет 12.04 тыс. радиоуглеродных лет; 72-81 см - 12.52-13.21. Аналогично лля осалков станний 23GC и 24GC континентального склона (глубина 508 и 964 м, длина керна 406 и 405 см) на глубине 177 и 192 см от донной поверхности – 37.0 и 46.3 тыс. лет (cal years BP). Исходя из материалов (Гусев и др., 2013), верхние 47 см керна осадков станции АФ-07-29 (рис. 1), расположенной на бровке шельфа, представлены голоценовым мягкопластичным алевропелитом. нижний интервал керна 47-191 см - серым тугопластичным твердым полусухим пелитом. Радиоуглеродный (AMS ¹⁴C) анализ по раковине моллюска Portlandia arctica (Grav) в интервале 130 см показал запредельную датировку осадков – >44 тыс. лет. В этой же работе для датирования возраста осадков также применялся метод избыточного ²³⁰Th. Установленный возраст осадков интервала 47-52 см станции АФ-07-29 по данным этого метода составил 181 тыс. лет.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Литолого-геохимические исследования

Основная часть позднеплейстоценовых донных отложений внешнего шельфа (станции 23, 31, 32, 4, 5, рис. 1) представлена восстановленными серыми, темно-серыми или черными алевропелитовыми осадками. Здесь же в осадках отмечен запах сероводорода и уплотненные комки черного цвета с аморфными сульфидами железа (гид-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

ротроилита). Окисленные светло коричневые, коричневые, бурые и зеленоватые пелитовые отложения, характерные для всей глубоководной части СЛО, появляются лишь на бровке шельфа (станиия 30), континентальном склоне и котловине Подводников. В кернах станций 26, 28, 29 установлены до девяти пачек разноокрашенных разновидностей и до шести явно видимых перерывов осадконакопления с признаками переотложения осадков в верхней части разреза. Исходя из данных глубины опробования осадков (табл. 1) и результатов датировки (Гусев и др., 2013: O'Regan et al., 2017), все изученные отложения донных станций характеризуются позднеплейстоценовым возрастом формирования. Исключение составляют осадки станции 30, возраст которых, предположительно, относится к раннеголоценопозднеплейстоценовому времени.

Плейстоценовые отложения внешнего шельфа и континентального склона в интервале опробования 0.8–3.1 м относятся к алевритопелитовому типу осадков со средним содержанием алевритовой фракции 51 и 56% соответственно. Уменьшение среднего содержания алевритовой фракции от 42 до 46% установлено в осадках котловины Подводников и бровки шельфа в интервале опробования 0.4–3.2 м. где наблюдается доминирование пелитовой фракции (табл. 2). Среднее содержание псаммитовой фракции в осадках составляет на внешнем шельфе 2.5%, бровке шельфа -0.6, континентальном склоне и котловины Подводников – 0.4% (табл. 2). Каменный материал в изученных плейстоценовых отложениях представлен незначительным количеством гравия и гальки: в

Показатели	Окраинно-шел	тьфовая зона	Континентальный	Верхняя терраса,			
Hokasatem	внешний шельф	бровка шельфа	склон	котловина			
№/№ станций	4, 31, 32	5, 23, 30*	24, 25, 29	26, 27, 28			
Глубина моря, м	57-100	104-140	248-370	1365-2565			
Интервалы опробования, см	60-310	40-110	100-320	380-475			
Гранулометр	ический состав и в	водно-физически	е свойства осадков				
Пелит, %	46.7	53.0	43.2	57.8			
Алеврит, %	50.8	46.4	56.4	41.8			
Псаммит, %	2.5	0.6	0.4	0.4			
Естественная влажность, %	26.2	27.5	29.0	37.3			
Естественная плотность, г/см ³	1.79	1.77	1.82	1.60			
Плотность сухого осадка, г/см ³	1.30	1.30	1.29	1.01			
Медианный диаметр, мкм	4.65	3.88	5.29	3.33			
	Содержание биого	енных компонент	гов, %				
Скарб	0.07	0.07	0.05	0.03			
C _{opr}	0.72	0.75	0.25	0.20			
С _{общ}	0.79	0.82	0.30	0.23			

Таблица 2. Результаты определения средних значений гранулометрического состава, водно-физических свойств и содержания биогенных компонентов в плейстоценовых осадках района исследований

* Данные станции 30 отнесены к условно представительным.

пределах 0.1—1.0% и повторяет в районе исследований характер распределения повышенных содержаний псамитовой фракции.

Установлено, что содержание псамитовой фракции плейстоценовых отложений коррелируется прямой связью с показателями $C_{\text{кар6}}$ (0.50) и естественной плотности осадков (0.63), содержаниями Ca (0.55), Ba (0.62), Si и Sr (0.69); обратной (-0.5...-0.6) – Y, P, Sc и пелитовой фракции, (-0.6...-0.7) – Mn, Zn, Al, Fe, Mg, Ti и влажности осадков.

Содержание алевритовой фракции связано прямой корреляционной связью (0.5–0.6) с содержанием в осадках Се, Аl, Си и С_{карб}, обратной (–0.5...–0.6) – Na и глубиной моря, (–0.71) – показателями титанового модуля и (–0.96) – пелитовой фракции.

Содержание пелитовой фракции характеризуются прямой корреляционной связью (0.5–0.6) с глубинами моря и опробования, Na, Fe, Zn и значениями алюмосиликатного (0.6) и титанового (0.77) модулей; обратной – с содержаниями Si (–0.71).

В процессе исследований установлено, что средние значения естественной влажности осадков (W_o) закономерно возрастают от 26 до 37% в направлении "шельф—пелагиаль" и характеризуются высокой прямой корреляционной связью с глубиной моря (0.60); и обратной связью – с глубиной опробования (-0.51), содержанием $C_{\text{карб}}$ (-0.60), псаммитовой фракции (-0.7) и значениями есте-

ственной (-0.73) плотности осадков. При этом показатели влажности характеризуется прямой корреляционной связью (0.5-0.6) с концентрациями в осадках Ag, Be, Ga, Ge, Rb, Nb, Cu, Sb; (0.6-0.7) – Li, Co, As, Sn, W, K, Cr, Y, U; (0.7-0.8) – P, Cs, Mo, Mg; (0.8-0.9) – V, Sc, Ni, Zn, Ti; Fe; (>0.9) – Al и алюмосиликатного модуля. Обратная корреляционная связь (-0.55) наблюдается между показателями влажности и концентрациями Ba, (-0.7...-0.8) – Sr, Ca и (-0.87) – Si.

Максимальными показателями естественной и сухой плотности донных отложений характеризуются осадки континентального склона, внешнего шельфа и его бровки, минимальными — котловины Подводников (табл. 2). Плотность осадков связана прямой корреляционной связью с содержанием псамитовой фракции, концентрациями Са и Sr (0.52), Si (0.71) и обратной (-0.5...-0.6) — P, Cd, Ga, Rb, As, Ag, Ta, K, Cu, U и глубиной моря, (-0.6...-0.7) — Nb, Li, Be, Ge, Sn, Cs, Mg, Cr, W, Fe, Ti, (-0.7...-0.8) — V, Co, Mo, Ni, Al, а также показателями алюмосиликатного модуля и влажности.

Минимальные показатели медианных диаметров установлены в осадках котловины Подводников и бровки шельфа, максимальные — внешнего шельфа и континентального склона. Установлено, что изменчивость значений этого показателя определяется в основном вариациями гранулометрического состава (табл. 2).

Установлено, что плейстоценовые отложения окраинно-шельфовой зоны района исследований представлены бескарбонатными и слабокарбонатными осадками с содержанием Скарб – 0.03-0.16% (в среднем 0.07%), континентального склона – 0.02–0.09 (0.05) и котловины Подводников – 0.02-0.08% (0.03%). В целом, в распределении Скарб отчетливо выделяются зоны относительно повышенных содержаний в алевропелитах поднятия Лонга – 0.08–0.10% вдоль бровки внешнего шельфа (изобаты -200 м), 0.04-0.06 - Северной террасы и минимальных - 0.02-0.04% - в пелитах котловины Подводников. Линейно-площадной характер трансформации С_{карб} вдоль бровки шельфа обусловлен морфологическими и гидродинамическими особенностями района исследований в области соединения и смешивания тихоокеанских и атлантических вод (рис. 2а).

Установлено, что содержание $C_{\text{карб}}$ плейстоценовых отложений характеризуется прямой корреляционной связью (0.5–0.6) с содержаниями псамитовой и алевритовой фракций, концентрациями Si, Sr, Ca; обратной – (–0.6...–0.7) – Al, Zn, Fe, содержанием пелитовой фракции, влажности осадков; (–0.7...–0.8) – с показателями алюмосиликатного и титанового модулей.

Максимальными содержаниями C_{opr} 0.6–0.9% характеризуются осадки внешнего шельфа с максимумом содержаний в северной части поднятия Лонга, минимальными – 0.2% и менее – котловины Подводников. Промежуточное положение занимают отложения континентального склона Северной структурной террасы – 0.4–0.6% (рис. 26). Установлено, что содержание C_{opr} в осадках характеризуется прямой корреляционной связью с концентрациями Ва ($R^2 = 0.7$), Са и Sr (0.51–0.54), обратной – с содержаниями Р, As (–0.83...–0.89), Ti, Fe (–0.61...–0.65), Sc, W, Mg, Li (–0.5...–0.54), глубинами моря и опробования (–0.63...–0.69).

В результате анализа распределения химического состава плейстоценовых осадков выделены четыре основные группы геохимических ассоциаций (табл. 3). Химические элементы *первой* группы (Sr, Ba и Si) характеризуются максимальными содержаниями в осадках внешнего шельфа, минимальными — котловины Подводников.

Максимальные концентрации *второй* группы химических элементов наблюдаются в пределах бровки внешнего шельфа. В зависимости от распределения минимальных содержаний элементов группа подразделяется на две подгруппы. К первой подгруппе относятся Cd, Pb, Hg и Ca, минимумы концентраций, которых установлены в осадках верхней террасы и котловины Подводников, второй – U и W – внешнего шельфа. Распределение концентраций Pb в плейстоценовых отложениях района исследований приведено на рис. Зг. Максимум содержаний элементов *третьей* группы ассоциируется с осадками континентального склона и разделяется на две подгруппы. К первой подгруппе отнесены Y, Cu, Zn и Ti с минимальными содержаниями в пределах внешнего шельфа, второй – Ag, Tl, Ta, Be, Nb, Zr и K, а также редкоземельных элементов (P3Э) – Lu, Tm, Tb, Ho, Eu, Yb, Er, Dy – бровки шельфа (табл. 3). Распределение концентраций Cu, Zn и Be в осадках района исследований приведено на рис. 3а–3в.

Химические элементы четвертой группы характеризуются максимальными содержаниями в осадках верхней террасы и котловины Подводников, минимальными — в пределах окраинношельфовой зоны ВСМ. В зависимости от распределения минимумов концентраций элементов группа также подразделяется на две подгруппы (4.1 и 4.2). Первая подгруппа — Fe, Mg, Mn, P, Cr, Mo, Ni, Cs, Co характеризуется минимальными концентрациями в осадках внешнего шельфа (рис. 4), вторая — Al, Sb, Hf, As, Th, Ga Sc, Sn, Li, Rb, V и редкоземельных элементов — Gd, Sm, Pr, Nd, La, Ce — его бровки (рис. 5).

Аналогичное распределение характерно для суммарных концентраций РЗЭ и средних значений титанового (от 11.0 до 12.3), алюмосиликатного (от 0.272 до 0.313) и железомарганцевого (от 0.010 до 0.029) модулей (табл. 3).

Газогеохимические исследования

Концентрации *метана* в плейстоценовых отложениях района исследований изменяются от 0.002 до 0.102 см³/кг. Максимальными концентрациями (до 0.102 см³/кг) характеризуются осадки внешнего шельфа, минимальными – $(0.002 \text{ см}^3/\text{кг})$ – бровки шельфа и континентального склона, промежуточными значениями – (до 0.051 см³/кг) – верхней террасы и котловины Подводников. Установлено, что значения концентраций СН₄ в осадках связаны высокой прямой корреляционной связью с содержанием в них Си, Мо, К (R² = 0.76–0.84), Sb, Y (0.63–0.66), Cr, Al, U (0.51–0.58) и обратной – Sr и Ca (-0.51...-0.55).

Суммарные концентрации гомологов метана в осадках (до C_5 включительно) изменяются от 0.0003 до 0.0056 см³/кг, при этом максимальные значения концентраций установлены на континентальном склоне и в котловине Подводников, минимальные — бровке шельфа, промежуточные — внешнем шельфе (табл. 3). Суммарные концентрации гомологов метана плейстоценовых отложений района исследований характеризуется прямой корреляционной связью с концентрациями CH₄ (0.71), As (0.66), Ge, Mo, Pb, Cu, Th (0.54–0.58) и обратной – с содержаниями в осадках C_{карб}, Cd, (-0.51...-0.54), значениями показателей плотности осадков и железомарганцевого модуля (-0.53).

Показатели	Окраинно-ше	ельфовая зона	Континентальный	Верхняя терраса,
Показатели	внешний шельф	бровка шельфа	склон	котловина
№/№ станций	4, 31, 32	5, 23, 30*	24, 25, 29	26, 27, 28
Глубина моря, м	57-100	104-140	248-370	1365-2565
Интервалы опробования, см	60-310	40-110	100-320	380-475
Средние ко	нцентрации химически	их элементов (мг/кг) и	значений геохимическ	ких модулей
1. Sr, Ba, Si	199, 632, 302400*	198, 626, 294406	174, 579, 285706	172, 556, 279739**
2.1. Cd, Pb, Hg, Ca 2.2. W, U	0.17, 23.1, 26, 6013 <i>1.36, 2.22</i>	0.22, 24.2, 30, 7862 1.72, 2.50	0.20, 23.0, 28, 4924 1.50 2.48	0.15, 21.6, 15, 4798 1.55, 2.25
3.1. Y, Cu, Zn, Ti 3.2. Ag, Tl, Ta, Be, Nb, Zr. Lu, Tm, Tb, Ho, Eu, Yb, Er, Dy K	20.1, 23.3, 98, 3378 0.25, 0.61, 0.72, 2.42, 9.5, 114. 0.34, 0.34, 0.76, 0.83, 1.23, 2.3, 2.4, 4.1 25608	21.0, 24.6, 105, 3547 0.23, 0.56, 0.69, 2.28, 9.3, 97. 0.32, 0.33, 0.70, 0.77, 1.19, 2.2, 2.3, 3.9 24177	25.0, 30.9, 114, 4392 0.27, 0.70, 0.83, 2.50, 11.8, 128. 0.39, 0.42, 0.83, 0.89, 1.43, 2.6, 2.64, 4.5 27222	23.3, 23.5, 113, 4218 0.26, 0.64, 0.80, 2.46, 11.4, 120. 0.36, 0.38, 0.84, 0.88, 1.42, 2.5, 2.52, 4.3 27180
 4.1. Mo, Cs, Co, Ni, Cr, P, Mn, Mg, Fe 4.2. Sb, Hf, Sn, As, Th, Ga Sc, Li Gd, Sm, Pr, Nd, La, Ce Rb, V, Al 	$\begin{array}{c} 1.38, 6.9, 13.6, \\ 31.2, 63, 700, \\ 388, 10018, \\ 38245 \\ 0.91, 2.2, 2.9, \\ 14.5, 10.1, 19.5 \\ 12.8, 56.2 \\ 5.0, 5.8, 7.5 \\ 27.2, 31.4, 65 \\ 124, 129, 81938 \end{array}$	2.18, 7.1, 13.8, 33.2, 69, 723, 542, 11617, 39878 0.74, 2.0, 2.7, 14.2, 9.6, 18,2 12.6, 48.8 4.8, 5.4, 7.0 27.0, 29.8, 60 111, 125, 80501	$\begin{array}{c} 2.25, 7.3, 15.7,\\ 37.3, 82, 810,\\ 817, 12349,\\ 47613\\ 0.84, 2.4, 3.1,\\ 18.3, 12.4, 21.1\\ 15.3, 58.1\\ 5.8, 6.6, 8.7\\ 33.0, 29.9, 70\\ 134, 148, 86393 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.85, 7.5, 17.0,\\ 38.9, 85, 867,\\ 1376, 12747,\\ 50567\\ 0.92, 2.43, 3.2,\\ 22.5, 12.4, 21.2\\ 15.5, 59.6\\ 5.9, 6.7, 8.8\\ 33.2, 36.1, 75\\ 137, 169, 87068 \end{array}$
∑ РЗЭ	158	146	174	179
Al/Si	0.272	0.296	0.303	0.313
Mn/Fe, Mn + Fe/Ti	0.010, 11.0	0.015, 11.1	0.018, 11.3	0.029, 12.3

Таблица З.	Средние геохимические показа	атели плейстоценовых	отложений района	исследований
------------	------------------------------	----------------------	------------------	--------------

Средние значения концентраций газов (см³/кг) и газогеохимических показателей

СН ₄ , см ³ /кг	0.029	0.015	0.016	0.022
$\Sigma C_2 - C_5$, см ³ /кг	0.0018	0.0016	0.0027	0.0026
M_{yB} , г/моль	19.2	20.2	23.3	22,1
К _{вл} , ‰	26.7	32.5	50.2	48.4
$\delta^{13}\text{C-CH}_4, \text{\%}$	-42.4	-45.4	-40.4	-39.9
$\delta^{13}C$ - $C_2H_6, \%$	-20.8	-21.5	-18.7	-18.3
CO ₂ , см ³ /кг	1.77	4.97	1.39	1.97
δ ¹³ C-CO ₂ , % <i>o</i>	-20.1	-21.4	-19.2	-19.8

Примечания. 305236* — максимальные значения, 279739** — минимальные.

968



Рис. 3. Распределение концентраций Cu (а), Zn (б), Be (в) и Pb (г) в плейстоценовых осадках района исследований.

Концентрации углекислого газа в плейстоценовых отложениях варьируют в пределах 0.5-5.5 см³/кг с максимумом их значений в осадках бровки шельфа, минимумом – континентального склона. Промежуточными показателями характеризуются осадки внешнего шельфа, верхней террасы и подножья котловины Подводников (табл. 3). Значения концентраций CO₂ связаны прямой корреляционной связью с содержаниями в осадках Ва, С_{орг} (0.56); обратной – Mn (-0.72), Mg (-0.62), Fe, Ti (-0.51...-0.57), значениями железомарганцевого модуля (-0.6), глубинами моря и опробования (-0.53).

Установлено (Гресов и др., 2020а), что изотолный состав углерода δ^{13} C-CH₄ и C₂H₆ плейстоце-

новых отложений района исследований изменяется в пределах -51...-36% и -25...-17% соответственно. В осадках континентального склона средние значения δ^{13} C-CH₄ и C₂H₆ составляют -40.4 и -18.7%, котловины Подводников -39.9 и -18.3%, внешнего шельфа -42.4 и -20.8% и его бровки -45.4 и -21.5%. Показатели δ^{13} C-CO₂ внешнего шельфа характеризуется значениями -22...-19%, континентального склона и котловины Подводников -21...-18%

Показатели изотопного состава углерода δ^{13} C-CH₄ связаны высокой прямой корреляционной связью с глубинами моря и опробования (R² = 0.67–0.8) и концентрацией в осадках P (0.7), обратной — с содержаниями в плейстоценовых



Рис. 4. Распределение концентраций Mn (а), Fe (б), Cr (в) и Ni (г) в плейстоценовых осадках района исследований.

осадках U, Hg, Ba и C_{орг} (-0.61...-0.70). Значения изотопного состава углерода δ^{13} C-C₂H₆ характеризуется прямой корреляционной связью с содержаниями Sn, Ga, Hf, Ag, Li (0.61-0.69), V, Sc, Cs, Rb (0.51-0.58), глубинами моря и опробования (0.51-0.57), обратной – с концентрациями CH₄ (-0.65), Na и K (-0.62 и -0.7). Показатели δ^{13} C-CO₂ связаны высокой прямой корреляционной связью с концентрациями Ag (0.82), Sn, Cs, Ga, Li (0.61-0.68), Be, W, Rb, Sc (0.51-0.57), значениями δ^{13} C-C₂H₆ (0.87) и обратной – с содержанием Na (-0.63).

В процессе исследований установлено, что показатели коэффициента "влажности" и молекулярной массы УВ-фракции изменяются в пределах 10.5-69.7% и 17.15-27.5 г/моль. Максимальными значениями Мув и Квл характеризуются плейстоценовые отложения континентального склона и верхней террасы котловины Подводников, минимальными - внешнего шельфа, промежуточными – бровки шельфа (табл. 3). Молекулярная масса УВ-фракции и коэффициент "влажности" связаны высокой взаимной прямой корреляционной связью ($R^2 = 0.98$) и показателями $\delta^{13}C-C_2H_6$ (0.87-0.89) и δ^{13} С-СО₂ (0.64-0.67), содержаниями Hf (0.5–0.56) и глубиной опробования осадков (0.5-0.56); обратной – с концентрациями U (-0.65...-0.73), CH₄ (-0.71...-0.74), Na, K (-0.68... -0.73), U (-0.65...-0.73), Mo, Sb (-0.51...-0.53).

970



Рис. 5. Распределение концентраций As (a), Li (б), V (в) и РЗЭ (г) в плейстоценовых осадках района исследований.

Нефтегазоносность

Как указывалось ранее, показатели молекулярной массы УВ-фракции и коэффициента "влажности" являются индикаторами генетических особенностей УВГ различных газоматеринских источников. Исходя из установленных значений М_{УВ}, К_{вл} (рис. 6) и данных работ (Гресов, 2011, 2012; Гресов, Яцук, 2020б, 2020в), в плейстоценовых отложениях района исследований выделяются УВГ нескольких газоматеринских источников.

Для предполагаемых конденсатногазовых залежей — $M_{\rm yB}-$ 17.2 г/моль и $K_{_{\rm BJ}}-$ 10.5% (станция 4) и

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

твердых битумов поднятия Лонга — 17.6—17.9 и 15.2—16.4 (станция 5, 23), предполагаемых нефтегазовых залежей Северной структурной террасы, поднятия Лонга и подножья котловины Подводников — 19.4—20.2 и 28.6—35.6 (станции 24, 27, 31), газонефтяных — поднятия Лонга — 21.5—22.8 и 44.1— 49.8 (станции 30, 32) и нефтяных — Предвосточносибирского осадочного бассейна и Ломоносово-Менделеевской флексуро-разломной зоны — 23.1—27.5 г/моль и 52.4—69.7% (станции 25, 26, 28, 29, см. рис. 1). Распределение значений показателей М_{УВ} и К_{вл} УВГ плейстоценовых отложений района исследований по газогеохимическим профилям I—I и II—II приведено на рис. 6.



Рис. 6. Распределение показателей М_{УВ} и К_{вл} УВГ плейстоценовых отложений донных станций газогеохимических профилей *I–I*, *II–II* (рис. 1): *I* – установленный интервал значений М_{УВ} и К_{вл} УВГ прогнозных газонефтяных залежей, *2* – нефтяных.

Таким образом, основные перспективы нефтегазоносности связаны с осадочными отложениями северной части Северной структурной террасы, Ломоносо-Менделеевской флексуро-разломной зоны и Предвосточносибирского бассейна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное содержание пелитовой составляющей в изученных осадках обусловлено подледно-морскими условиями седиментации, морфологией дна и особенностями гидродинамического режима (Павлидис, Щербаков, 2000), вследствие этого, основным процессом седиментации и накопления осадков является гравитационное осаждение глинистых частиц. Важно отметить, что при существующем объеме геологических данных не удается уверенно выявить соотношение денудационных и аккумулятивных составляющих гравитационных процессов на внешнем шельфе и континентальном склоне. В ходе их развития это соотношение менялось в зависимости от исторического положения береговой линии. На побережье ВСМ фиксируются четыре морских трансгрессии (миоценовая, позднеплиоценовая, средне-позднеплейстоценовая и голоценовая) и разделяющие их регрессии. В регрессивные этапы, когда береговая линия располагалась ближе к бровке шельфа, возрастал объем осадочного материала, вовлеченного в мутьевые потоки, увеличивалась и их эродирующая способность. При этом, в течение кайнозойского периода произошли основные климатические изменения от теплого и влажного климата в палеоцене-эоцене к умеренному в олигоцене-миоцене и суровому арктическому в четвертичном периоде, что безусловно повлияло на процессы седиментогенеза и распределение C_{opr} и C_{kap6} в плейстоценовых отложениях (Дегтяренко и др., 1982; Павлидис, Щербаков, 2000; Геология..., 2003; Государственная..., 2015).

Основными источниками ОВ в ВСМ по данным (Ветров и др., 2008) являются первичная фотосинтетическая продукция – 15 млн т Сорг/год, продукты волновой абразии и термоабразии берегов – 2.2, речной сток – 1.9, эоловые поступления — 0.16 и подземный сток — 0.1 млн т С_{орг}/год. В работе (Sakshaug, 2004) вклад первичной продукции оценивается в два раза выше (30 млн т Сорг/год). В любом случае, автохтонное поступление ОВ значительно превышает объемы его привноса с материкового и островного обрамления ВСМ. Важно отметить, что в донных осадках соотношение аллохтонного и автохтонного ОВ существенно отличается от соотношения, поступающего в море ОВ вследствие различной устойчивости к разложению свежего морского ОВ и терригенного ОВ. потерявшего часть лабильных соединений, представленного более устойчивыми его компонентами (Ветров и др., 2008).

Наряду с вышеуказанными данными о значительном вкладе первичной продукции OB, содержания C_{opr} и C_{kap6} в изученных осадках указывают на незначительную органическую насыщенность и низкую степень биогенного карбонатонакопления в плейстоценовых донных отложениях района исследований, что подтверждается данными (Петрова и др., 2018). Аналогичная картина наблюдается и в Чукотском море, где в поверхностных осадках и морских верхнечетвертичных отложениях содержание C_{kap6} не превышает десятых до-
Показатели	Окраинно-шельфовая зона	Континентальный склон	Котловина Подводников
№/№ станций	АФ-07-29	АФ-08-06, 08-07	АФ-08-08
Глубина моря, м	192	300-1250	2560
Длина керна, см	191	258-300	250
CPI ₂₃₋₃₃	2.98	2.27*	2.38
C ₁₇ /C ₂₇	0.33	0.76*	0.58
OEP ₁₇₋₁₉	1.30	0.77*	0.74
OEP ₂₇₋₃₁	4.11	4.23*	4.34
Pr/Ph	0.81	0.87*	0.92
Lithis/Σn-alk	0.32	0.36*	0.44

Таблица 4. Молекулярный состав ОВ осадков района исследований по данным (Петрова и др., 2018)

* Средние значения по станциям.

лей процента (Астахов и др., 2013). Повышенные содержания Соорг в южной части района исследований, по-видимому, обусловлены выносным потоком взвешенного вещества р. Индигирки, максимальные - морфологическими и гидродинамическими условиями его накопления в пределах выступа островного архипелага и поднятия Лонга. Различия в условиях накопления в плейстоценовых отложениях Сорг и Скарб выражаются слабой взаимной корреляционной связью ($R^2 = 0.29$). В целом, в районе исследований отчетливо наблюдается закономерное уменьшение в осадках содержаний Сорг и Скарб в направлении "шельф-пелагиаль". Данный факт соответствует общей геохимической закономерности распределения углерода в осадках, характерной для акваторий Арктического региона (Данюшевская и др., 1990; Романкевич, Ветров, 2001; Gusev et al., 2009; Астахов и др., 2013; Петрова и др., 2018; Севастьянов и др., 2020).

В этом же направлении возрастает уровень трансформации POB, на что указывает снижение индексов нечетности CPI и OEP (табл. 4), а также увеличения относительного содержания литифицированных (термально зрелых) алифатических УВ (Lithis/ Σ n-alk) (Yamamoto, Polyak, 2009) и отношения Pr/Ph. В целом, характер распределения *н*-алканов в плейстоценовых осадках свидетельствуют о стабильности условий позднечетвертичного осадконакопления района исследований.

Фациальные обстановки седиментогенеза, в которых формировалось РОВ изученных отложений, могут быть охарактеризованы соотношением стеранов состава $C_{27}-C_{29}$ – маркеров сапропелевого и гумусового ОВ. По данным (Петрова и др., 2018), формирование РОВ осадков шельфа района исследований проходило преимущественно в прибрежных и мелководно-морских условиях (поднятие Лонга), и только РОВ осадков его бровки и верхней части континентального склона приближается к зоне открытого моря (Петрова и др., 2018). Необходимо отметить, что данные осадки

содержат близкое по составу, уровню трансформации и содержанию термально зрелого РОВ гумусо-сапропелевого генезиса ($C_{17}/C_{27} = 0.6-0.8$, CPI = 2.3-2.4, Litic/ Σ n-alk = 0.36-0.44), что может быть обусловлено терригенным стоком продуктов волновой и термоабразии берегов о-вов Генриетты и Жаннетты, и размывом отложений поднятия Лонга течениями.

Распределение концентраций химических элементов и их аномалий в плейстоценовых осадках района исследований определяется наличием геохимического источника их аккумуляции, гидродинамическими, морфологическими и батиметрическими условиями, особенностями процессов седиментогенеза и другими факторами, в т.ч. поступления в верхние части разреза *гидротермальных флюидов*. Источниками их поступления может являться Ломоносово-Менделеевская флексуро-разломная зона (рис. 1), крупные тектонические нарушения и их апофизы, характеризующиеся повышенными показателями теплового потока (Геология..., 2003).

В процессе настоящих исследований в ряду фаций внешний шельф-бровка шельфа – континентальный склон-котловина выделено четыре группы химических ассоциаций с максимумами концентраций отдельных макро и микроэлементов и геохимических модулей для каждого батиметрического подразделения. Первая ("кремнеземная" – по названию доминирующего химического макроэлемента) группа фаций обогащена Si, Sr и Ba, три остальные ("кальциевая", "калий-титановая" и "алюминий-железо-магний-марганцевая") – другими элементами (табл. 3, рис. 3–5).

Изменение значений алюмосиликатного модуля от 0.27–0.30 в пределах внешнего шельфа и его бровки до 0.30–0.31 континентального склона и котловины Подводников указывает на возрастание степени разделения силикатов и алюмосиликатов в процессе постседиментационного преобразования осадков в направлении "шельф–пелагиаль". С уве-

личением значений модуля наблюдается закономерное возрастание концентраций Mg, Zn, Fe, Ti, Cs, Sc, Ni, V, Mo, влажности осадков, содержания пелитовой фракции и показателей титанового и железомарганцевого модулей. Незначительная изменчивость значений модуля указывает на относительную стабильность процессов седиментогенеза в районе исследований, что подтверждается изменениями значений титанового модуля.

Показатели *титанового модуля* считаются признаком гидротермального влияния на осадки. Значения модуля изменяются от 11 до 12.3, что характерно для терригенных осадков, нежели металлоносных (Страхов, 1976). Данный факт подтверждается результатами корреляционных исследований. Установлено, что с увеличением значений модуля наблюдается возрастание пелитовой фракции, содержаний As, Cs, Zn и естественной влажности осадков.

Значения показателей железомарганцевого модуля для осадков не превышает 0.03, что характерно для терригенных осадочных отложений (Юдович, Кетрис, 2011). С увеличением значений этого модуля наблюдается возрастание концентраций Mg, Zn и Cd.

Исходя из установленных значений Мув, Квл, δ^{13} С-СН₄, С₂Н₆ и СО₂, в изученных плейстоценовых отложениях доминируют эпигенетические УВГ, поступающие в осадки в процессе природной диффузии и миграции по зонам тектонических нарушений из подстилающих газоматеринских источников. Относительно низкие значения органической насыщенности и отрицательные температуры отложений на основной площади района исследований, вероятно, предопределяют образование незначительных объемов сингенетических УВГ в осадках (Севастьянов и др., 2019; Гресов и др., 2020а) идентифицировать которые из-за процессов их смешивания с миграционными газами достаточно сложно. Исходя из корреляционных отношений содержаний Сорг и СО2 $(R^2 > 0.5)$ предполагается, что часть его образовалась непосредственно в осадках, однако значения δ^{13} C-CO₂ (табл. 3) указывают на доминирование в плейстоценовых осадках ее эпигенетической составляюшей.

Незначительные объемы сингенетических УВГ могут также объясняться фактом исторического преобразования ОВ плейстоценовых осадков в период 12.1–181 тыс. лет. Эпигенетическую природу УВГ также подтверждают значения изотопного состава δ^{13} С-VPDB метана и этана (табл. 3), характерные для термогенных УВГ (Whiticar, 1999), а также незакономерная изменчивость концентраций индивидуальных УВ углеводородной фракции (C₁–C₅), представленных в виде: Cn = Cn + 1, Cn > Cn + 1, Cn < Cn + 1 (Галимов, 1973). Данная специфическая особенность характерна для УВГ газонефтяных и нефтяных залежей угленефтегазоносных осадочных бассейнов Северо-Востока России (Гресов, 2011, 2012).

В плейстоценовых отложениях континентального склона и верхней террасы котловины Подводников (прогиба Вилькицкого и Ломоносово-Менделеевской флексуро-разломной зоны, Предвосточносибирского осадочного бассейна и Северной структурной террасы установлены миграционные УВГ с газогеохимическими показателями характерными для газонефтяных и нефтяных залежей Ленского, Верхнебуреинского, Анадырского, Сахалинского и др. нефтегазоносных бассейнов Востока России (Алексеев и др., 1981; Гресов, 2011, 2012). При этом, указанные геоструктуры характеризуются также наличием геологических признаков нефтегазоносности, в том числе:

 – большим объемом слабодислоцированных осадочных пород и присутствием в составе осадочных толщ, обогащенных С_{орг} (Государственная..., 2015);

 глубиной погружения указанных геоструктур (4—10 км), достаточной для того, чтобы нефтепроизводящие толщи оказались в термобарических условиях главной зоны нефтеобразования;

– присутствием в осадочной толще природных резервуаров, состоящих из пород-коллекторов и перекрывающих их флюидоупоров, а также ловушек УВ, в которых возможно формирование залежей нефти и газа (Хаин и др., 2009; Галимов и др., 2013; Яшин, Ким, 2007; Ким и др., 2016; Казанин и др., 2017; Гресов и др., 2020а; Гресов, Яцук, 2020б, 2020в).

Важно отметить, что плейстоценовые отложения района исследований в пределах распространения предполагаемых газонефтяных и нефтяных залежей (станции 25, 26, 28, 29, 30, 32) значительно обогащены Ni, Mo, V, Co, Cu, Sc, Y, Sb, Nb, Th, Cr, Be, Ta, Pb, W, P3Э (рис. 3–5), среднее содержание которых в 1.2-3 раза превышают аналогичные их значения на других донных станциях. Данный факт на наш взгляд может быть обусловлен постседиментационными изменениями, связанными с поступлением в осадки термогенных флюидов предполагаемых газонефтяных и нефтяных залежей, что подтверждается аномальной углеводородонасыщенностью отложений >0.05 см³/кг (Яшин, Ким, 2007; Гресов и др., 2017), обусловленной наличием путей миграции УВГ. Результаты работы полтверждают высокий нефтегазоносный потенциал акватории ВСМ и указывают на возможность формирования парагенетических углеводородных и геохимических ассоциаций в донных осадках Северной террасы, Ломоносово-Менделеевской флексуро-разломной зоны и Предвосточносибирского осадочного бассейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плейстоценовое осадконакопление в пределах внешнего шельфа ВСМ, континентального склона и котловины Подводников связано поступлением терригенного осадочного материала, обогащенного смешанными продуктами абразии пород восточной и западной питающих провинций. Наряду с терригенным стоком, значимая роль в процессе осадконакопления, по-видимому, принадлежит процессам субаквального размыва и переотложения продуктов денудации коренных пород геологических образований о-вов Генриетты, Жаннетты и отложений поднятия Де-Лонга.

Гранулометрический состав и водно-физические свойства плейстоценовых донных осадков определяется подледно-морскими условиями седиментации, морфологией дна, глубиной моря, геохимическими особенностями терригенных источников и гидродинамическим режимом района исследований.

Плейстоценовые донные отложения представлены бескарбонатными и слабокарбонатными осадками. Линейно-площадной характер трансформации $C_{\text{карб}}$ вдоль бровки шельфа обусловлен волновой и термоабразией пород побережья о-вов Де-Лонга, а также морфологическими и гидродинамическими особенностями района исследований в области соединения и смешивания тихоокеанских и атлантических вод.

Повышенные содержания C_{opr} в осадках южной части района исследований обусловлены выносным потоком взвешенного вещества из палеодолины р. Индигирки, максимальные — в северной — морфологическими и гидродинамическими особенностями его накопления в пределах поднятия Де-Лонга в области доминирования атлантических вод. Минимальные значения C_{opr} установлены в осадках котловины Подводников. Установленыя закономерность уменьшения в осадках содержаний C_{opr} и $C_{карб}$ в направлении "шельф—пелагиаль" соответствует общей геохимической закономерности распределения углерода в осадках, характерной для акваторий Арктического региона.

Молекулярный состав OB свидетельствует о значительном уровне трансформации POB осадков, стабильности условий плейстоценового осадконакопления и смешанном составе сапропелево-гумусового и гумусо-сапропелевого POB, сформированного в прибрежных, мелководноморских и морских условиях.

Исследование химического состава плейстоценовых отложений позволило выделить четыре основные группы геохимических ассоциаций с максимальными концентрациями элементов в определенных батиметрических структурах, связанных прямыми и обратными связями с гранулометрическим составом, влажностью и плотно-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

стью осадков, глубинами моря и опробования и другими факторами, в т. ч. предполагаемого поступления в верхние части разреза гидротермальных флюидов.

В составе УВГ плейстоценовых отложений доминируют эпигенетические газы, поступающие в процессе природной диффузии и миграции по зонам тектонических нарушений из подстилающих газоматеринских источников. Относительно низкие значения органической насыщенности на основной площади района исследований, а также процессы исторического преобразования ОВ в период 12.5–181 тыс. лет предопределяют образование незначительных объемов сингенетических УВГ в осадках.

Формирование состава эпигенетических УВГ подчиняется правилам аддитивности, т.е. последовательного накопления эпигенетических УВГ с доминированием газовой фазы и газогеохимических показателей более газонасыщенного газоматеринского источника.

В донных отложениях Предвосточносибирского осадочного бассейна, Ломоносово-Менделеевской флексуро-разломной зоны установлены УВГ с газогеохимическими показателями газонефтяных и нефтяных залежей, характерными для аналогичных залежей Ленского, Верхнебуреинского, Анадырского, Сахалинского нефтегазоносных бассейнов.

Полученные результаты подтверждают высокую нефтегазоперспективность района исследований и представительность прямого метода газогеохимического поиска залежей нефти и газа. Район исследований нуждается в проведении дополнительных комплексных нефтегазопоисковых исследований.

Авторы выражают благодарность А.С. Астахову, Р.Б. Шакирову и Ю.П. Василенко за поддержку в проведении экспедиционных морских исследований, В.В. Калинчуку за помощь в отборе проб донных осадков, а также А.В. Алаторцеву за подготовку проб для проведения химических анализов осадков.

Газогеохимические и аналитические исследования выполнены в рамках Гостемы ТОИ ДВО РАН № 0211-2021-0006 "Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации" (121021500055-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.Ф., Бодунов Е.И., Лебедев В.С., Захарова С.С., Томская Е.С., Безменова П.Н., Трущелева Г.С., Лебедев Вал. С. (1981) Изотопно-геохимическая характеристика нефтей и газов восточной части Сибирской платформы. Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия. (Под ред. Алексеева А.А.). М.: Наука, 164-175. Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. (2013) Условия накопления органического вещества и металлов в донных осадках Чукотского моря. *Геология* и геофизика. **54**(9), 1348-1365.

Атлас Арктики (1985) (Под ред. Трешникова А.Ф.). М.: Главное управление геодезии и картографии, 204 с.

Велев В.Х. (1981) Молекулярная масса углеводородной фракции и весовое распределение компонентов C_1-C_5 в природных газах разных генетических типов. Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия. (Под ред. Алексеева А.А.). М.: Наука, 22-28.

Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. (2), 183-195.

Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresypkin V.I., Charkin A.N. (2008) Composition and genesis of the organic matter in the bottom sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46**(2), 156-167.

Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.

Галимов Э.М., Кодина Л.А. (1982) Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 228 с.

Галимов Э.М., Немченко-Ровенская А.С., Немченко Т.Н., Коробеник Г.С. (2013) Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности Дальневосточного сектора российской Арктики. *Недропользование* 21 век. **41**(4), 12-14.

Геология и полезные ископаемые России. Арктические моря (2003) (Под ред. Алексеева М.Н.). СПб.: ВСЕГЕИ, 468 с.

ГОСТ 31371.3-2008 (2009) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. М.: Стандартинформ, 16 с.

Государственная геологическая карта. Серия Лаптево-Сибироморская, Океанская (2015). Масштаб 1 : 1000000. Лист Т-57-60 — остров Генриетты. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 84 с.

Государственная геологическая карта России и прилегающих акваторий (2016). Масштаб 1 : 2500000. СПб.: ВСЕГЕИ.

Гресов А.И. (2011) Геохимическая классификация углеводородных газов угленефтегазоносных бассейнов Востока России. *Тихоокеанская геология*. **30**(2), 87-103.

Гресов А.И. (2012) Метаноресурсная база угольных бассейнов Дальнего Востока и перспективы её промышленного освоения. Углеметановые бассейны Республики Саха (Якутия) и Северо-Востока России. Владивосток: Дальнаука, 468 с.

Гресов А.И., Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П., Яцук А.В. (2016) Изотопно-геохимические показатели углеводородных газов донных осадков шельфа Восточно-Сибирского моря. *ДАН*. **469**(6), 711-713.

Гресов А.И., Сергиенко В.И., Яцук А.В., Зарубина Н.В., Калинчук В.В. (2020а) Газогеохимические показатели донных отложений северной части Восточно-Сибирского моря и котловины Подводников Северно-Ледовитого океана. ДАН. **492**(1), 113-117.

Гресов А.И., Яцук А.В. (2020б) Геохимия и генезис углеводородных газов Чаунской впадины и Айонского осадочного бассейна Восточно-Сибирского моря. *Ти*хоокеанская геология. **39**(1), 92-101.

Гресов А.И., Яцук А.В. (2020в) Газогеохимические признаки нефтегазоносности юго-восточной части Восточно-Сибирского моря. *Геология нефти и газа*. (4), 83-95.

Гусев Е.А., Зинченко А.Г., Бондаренко С.А., Аникина Н.Ю., Деревянко Л.Г., Максимов Ф.Е., Кузнецов В.Ю., Левченко С.Б., Жеребцов И.Е., Попов В.В. (2012) Новые данные о рельефе и четвертичных отложениях внешнего шельфа Восточно-Сибирского моря. Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. (4), М.: ГЕОС, 58-68.

Гусев Е.А., Рекант П.В., Большиянов Д.Ю., Лукашенко Р.В., Попко А.О. (2013) Псевдогляциальные структуры подводных гор поднятия Менделеева (Северный Ледовитый океан) и континентальной окраины Восточно-Сибирского моря. *Проблемы Арктики и Антарктики*. **98**(4), 43-55.

Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С., Батова Г.И., Артемьев В.Е. (1990) Органическое вещество донных осадков полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 280 с.

Дегтяренко Ю.П., Пуминов А.П., Благовещенский М.Г. (1982) Береговые линии восточно-арктических морей в позднем плейстоцене и голоцене. Колебания уровня морей и океанов за 15 000 лет. М.: Наука, 179-185.

Казанин Г.С., Барабанова Ю.Б., Кириллова-Покровская Т.А., Черников С.Ф., Павлов С.П., Иванов Г.И. (2017) Континентальная окраина Восточно-Сибирского моря: геологическое строение и перспективы нефтегазоносности. *Разведка и охрана недр.* (10), 51-55.

Ким Б.И., Евдокимова Н.К., Харитонова Л.Я. (2016) Структура, нефтегазовый потенциал и нефтегеологическое районирование восточно-арктического шельфа России. *Геология нефти и газа*. (3), 2-15.

Кошелева В.А., Яшин Д.А. (1999) Донные осадки арктических морей России. СПб.: ВНИИОкеангеология, 286 с.

Павлидис Ю.А., Щербаков Ф.А. (2000) Современные донные осадки арктических морей Евразии. *Океаноло-гия.* **40**(1), 137-147.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. (2018) Углеводородные молекулярные маркеры как индикаторы особенностей позднекайнозойского осадконакопления на амеразийской континентальной окраине Северного Ледовитого океана. *70 лет в Арктике, Антарктике и Мировом океане.* (Под ред. Каминского В.Д.). СПб.: ВНИИ-Океангеология, 315-326.

Романкевич Е.А., Данюшевская А.И., Беляева А.Н., Русанов В.Н. (1982) Биогеохимия органического вещества арктических морей. М.: Наука, 239 с.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2001) Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 302 с.

Руководство по определению и прогнозу газоносности вмещающих пород при геологоразведочных работах (1985). Ростов-на-Дону: ВНИИГРИуголь, 96 с.

Севастьянов В.С., Федулов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Душенко Н.В., Наймушин С.Г., Стенников А.В., Кривенко А.П. (2019) Изотопно-геохимические исследования органического вещества морских

осадков от дельты реки Индигирка до границы постоянных льдов в Восточно-Сибирском море. *Геохимия*. **64**(5), 451-459.

Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Dushenko N.V., Naimushin S.G., Stennikov A.V., Krivenko A.P. (2019) Isotopic and Geochemical Study of Organic Matter in Marine Sediments from the Indigirka Delta to the Ice Shelf Border of the East-Siberian Sea. *Geochem. Int.* **57**(5), 489-498

Севастьянов В.С., Кузнецова О.В., Федулов В.С., Федулова В.Ю., Душенко Н.В., Наймушин С.Г., Бычкова Я.В., Кривенко А.П. (2020) Накопление органического вещества, тяжелых металлов и редкоземельных элементов в морском осадке на различном расстоянии от дельты реки Индигирка. *Геохимия*. **65**(12), 1167-1175.

Sevastyanov V.S., Kuznetsova O.V., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Dushenko N.V., Naimushin S.G., Bychkova Ya.V., Krivenko A.P. (2020) Accumulation of Organic Matter, Heavy Metals, and Rare-Earth Elements in Marine Sediment at Different Distance from the Indigirka River Delta. *Geochem. Int.* **58**(12), 1313-1320.

Старобинец И.С., Петухов А.В., Зубайраев С.Л. и др. (1993) Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. М.: Недра, 332 с.

Страхов Н.М. (1976) Проблемы геохимии современного литогенеза. М.: Наука, 289 с.

Хаин В.Е., Полякова И.Д., Филатова Н.И. (2009) Тектоника и нефтегазоносность восточной Арктики. *Геология и геофизика.* **4**(50), 443-460.

Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. (2013) Газогеохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря. Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **21**(1), 98-110.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Яшин Д.С., Ким Б.И. (2007) Геохимические признаки нефтегазоносности Восточно-Арктического шельфа России. *Геология нефти и газа*. (4), 24-35.

Abrams M.A. (2005) Significance of hydrocarbon seepage to petroleum generation and entrapment. *Mar. Pet. Geol.* (22), 457-477.

Abrams M.A. (2017) Evaluation of Near-Surface Gases in Marine Sediments to Assess Subsurface Petroleum Gas Generation and Entrapment. *Geosciences*. (7), 29-35.

Astakhov A.S., Sattarova V.V, Shi Xuefa, Hu Limin, Aksentov K.I., Alatortsev A.V., Kolesnik O.N., Mariash A.A. (2019) Distribution and sources of rare earth elements in sediments of the Chukchi and East Siberian Seas. *Polar Sci.* (20), 148-159.

Gusev E.A., Andreeva L.A., Anikina N.Y., Bondarenko S.A., Derevyanko L.G., Iosifidi A.G., Klyuvitkina T.S., Litvinenko I.V., Petrova V.I., Polyakova E.I., Popov V.V., Stepanova A.Y. (2009) Stratigraphy of Late Cenozoic sediments of the western Chukchi Sea: new results from shallow drilling and seismicreflection profiling. *Glob. Planet. Change.* (68), 115-131.

O'Regan M., Backman J., Barrientos N., Cronin T.M., Gemery L., Kirchner N., Mayer L.A., Nilsson J., Noormets R., Pearce C., Semiletov I., Stranne C., and Jakobsson M. (2017) The De Long Trough: a newly discovered glacial trough on the East Siberian continental margin. *Clim. Past.* (13), 1269-1284.

Sakshaug E. (2004) *Primary and secondary productivity in the Arctic Seas: The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* (Eds. R. Stein and R.W. Macdonald). Berlin: Springer, 57-81.

Stein R., Matthiessen J., Niessen F., Krylov A., Seung-il Nam, Bazhenova E. (2009) Towards a better (litho-) stratigraphy and reconstruction of Quaternary paleoenvironment in the Amerasian Basin (Arctic Ocean). *Polarforschung.* (**79**)2, 97-121.

Yamamoto M., Polyak L. (2009) Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, Arctic Ocean during the Late Quaternary. *Glob. Planet. Change*. (68), 30-37.

Velivetskaya T.A., Ignatev A., Kiyashko S. (2015) Universal method for preparation of liquid, solid and gaseous samples for determining the isotopic composition of carbon. In: Sevastyanov V.S., ed. *Isotope Ratio Mass Spectrometry of Light Gas-Forming Elements*. UK: CRC Press, 119-134.

Whiticar Michael J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* (161), 291-314.

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГИДРАТНЫХ СУЛЬФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Mn, Cd, Fe, Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Be)

© 2022 г. О. С. Русаль^{*a*, *}, О. В. Еремин^{*a*, **}

^аИнститут природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, ул. Недорезова, 16a, Чита, Забайкальский край, 672014 Россия *e-mail: sergutskaya@mail.ru **e-mail: yeroleg@yandex.ru Поступила в редакцию 17.05.2021 г. После доработки 10.03.2022 г. Принята к публикации 15.04.2022 г.

На основе известных стандартных термодинамических свойств: свободных энергий Гиббса $\Delta_f G^\circ$ и энтальпий $\Delta_f H^\circ$ образования, энтропий S° при температуре 298.15 К гидратных сульфатов двухвалентных металлов (Ca, Mn, Cd, Fe, Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Be) получены уравнения линейных зависимостей величин термодинамических функций соединений от содержания кристаллизационной воды с использованием метода наименьших квадратов. Сравнение оценок с методом многомерного корреляционного анализа, показывает более высокую точность расчетов рассмотренного подхода. Выявлена корреляция термодинамических свойств гидратов и кристаллографических радиусов катионов. Полученные уравнения использованы для расчета неизвестных свойств некоторых гидратов. Сравнение расчетов термодинамических равновесий систем $MeSO_4-H_2O в ПК$ "Селектор" показало хорошее согласование с экспериментальными диаграммами растворимости солей в воде.

Ключевые слова: кристаллогидраты, термодинамические потенциалы, метод наименьших квадратов, радиусы катионов, ПК "Селектор", диаграммы растворимостей **DOI:** 10.31857/S0016752522100077

введение

В геохимических процессах, протекающих в зонах окисления сульфидных и сульфидсодержащих месторождений, активное участие принимают сульфатные минералы двухвалентных металлов (Jambor et al., 2000; Яхонтова, Зверева, 2007; Белогуб и др., 2007; Чарыкова и др., 2009, 2010; Chou, Seal, 2012; Елохина, Рыженко, 2014; Pfitzner, 2018; D'Orazio, 2021). Большинство простых сульфатных солей образуют кристаллогидратные формы, существование которых зависит от температуры и давления (влажности), обуславливая области их устойчивости, как при положительных, так и отрицательных по Цельсию темпеpatypax (Peterson et al., 2007; Chou, Seal, 2012; Fortes et al., 2017). Многие гидратные минералы нестабильны, редко встречаются или представлены в ассоциациях в незначительных количествах (Hazen, Ausubel, 2016).

Сульфаты двухвалентных металлов имеют большое значение в гидрометаллургическом производстве (Xiao et al., 2021; Vielma, 2021) и технологиях очистки (Ma et al., 2021).

Для этого представительного класса минералов и неорганических соединений проведено большое количество исследований их физикохимических свойств (DeKock, 1982; Mercury et al., 2001; Billon, Vieillard, 2015; Grevel, Majzlan, 2009; Grevel, Majzlan, 2011; Chou, Seal, 2007). Тем не менее, для некоторых минералов и солей значения стандартных термодинамических функций отсутствуют, например, бойлеит ZnSO₄·4H₂O, эплоуит $CoSO_4$ ·4H₂O, дробекит CdSO₄·4H₂O, MgSO₄·3H₂O (Grevel, et al., 2012), MgSO₄·9H₂O (Fortes et al., 2017), меридианит MgSO₄·11H₂O, хвалетицеит $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 8H_2O$, $NiSO_4 \cdot 9H_2O$ (Fortes et al., 2018), CaSO₄·H₂O (Kitajima et al., 2021) и др. Отсутствие термодинамических данных для некоторых гидратных сульфатов приводит к их исключению из расчетов, что снижает качество физико-химических моделей рассматриваемых процессов.

Одним из простых и достаточно точных методов оценки физико-химических свойств гидратов является алгоритм аддитивности кристаллизационной воды (Mercury et al., 2001; Hemingway, Robie, 1984; Jenkins, Housecroft, 2017; Jenkins, 2020), в частности один из его вариантов — интерполяция к прямым зависимостям (Grevel et al.,2012; Еремин, Юргенсон, 2001; Еремин и др., 2015).

Целью настоящей работы является получение зависимостей стандартных термодинамических свойств гидратных сульфатов двухвалентных металлов от количества кристаллизационной воды.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В расчетах использовались величины изменений стандартных энергий Гиббса ($\Delta_f G^\circ$) и энтальпий ($\Delta_f H^\circ$) образования, стандартных значений энтропий (S°) при температуре 298.15 К сульфатов двухвалентных металлов (Са, Mn, Cd, Fe, Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Be) по данным справочных изданий (DeKock, 1982; Сидоров, 1999; Ko, Daut, 1979; Hayмов и др., 1971; Лидин и др., 2006; Рябин и др., 1977; Еремин, 2004; Wolery, 1988; Yokokawa, 1988; Верятин и др., 1965; Wood, Garrels, 1987; Lemire et al., 2013; Hemingway et al., 2002; Карпов и др., 1968; Gamsjäger et al., 2005; Глушко и др., 1979; Булах, Булах, 1978) и периодических публикаций (Чарыкова, и др., 2009, 2010; Chou, et al., 2012; Mercury et al., 2001; Billon, Vieillard, 2015; Grevel, Majzlan, 2009; Grevel, Majzlan, 2011; Chou, Seal, 2007; Grevel et al., 2012; Hemingway, Robie, 1984; Wagman et al., 1982; DeKock, 1986; Pabalan, Pitzer, 1987; Cox et al., 1955; Harvie et al., 1984; Kobylin, Taskinen, 2012).

Построение интерполяционных прямых. Для гидратных сульфатов двухвалентных металлов (A·xH₂O), образование которых можно записать реакцией:

$$A + xH_2O = A \cdot xH_2O, \tag{1}$$

обозначим через F(x) — зависимости величин $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ и S° от количества кристаллизационной воды x в виде интерполяционных прямых для каждого класса A·xH₂O:

$$F(x) = ax + b. \tag{2}$$

Расчет коэффициентов а и b прямых (2) проводился по методу наименьших квадратов (MHK) в системе MatLab. Графический пример приближения $\Delta_f H^\circ$ для сульфатов магния представлен на (рис. 1).

Для большей части рассмотренных гидратов коэффициенты линейной корреляции очень близки к 1 или равны ей в расчетной точности, поэтому в качестве характеристики приближения (2) примем среднее абсолютное отклонение использованных значений от интерполяционной линии:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n} |F(n) - F_{n}|}{n},$$
(3)

где F(n) — расчетное значение по уравнению (2), F_n — использованные литературные данные, n — множество интерполяционных точек (стехиомет-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022



Рис. 1. Интерполяционная прямая (2) $\Delta_f H^\circ$ гидратов сульфата магния, полученная по МНК.

рических гидратов и безводной соли). Результаты расчетов представлены в табл. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ошибок расчетов. Одним из широко используемых методов оценки термодинамических свойств веществ является алгоритм получения аддитивных вкладов химических составляющих посредством вывода уравнений множественной регрессии на основе известных данных (Карпов, Кашик, 1968; Mostafa et al., 1995; Chen et al., 1999; Garofalo et al., 2000; La Iglesia, 2009; Бычинский и др., 2018). Для сравнения ошибок расчетов нами была выбрана работа (Mostafa et al., 1995), в которой получены инкременты термодинамических функций для рассматриваемых соединений.

Используем формулу для относительных ошибок:

$$\delta = 2(F_L - F_C) / (F_L + F_C) \times 100\%, \tag{4}$$

где F_L – литературные данные, F_C – расчетные значения термодинамических потенциалов ($\Delta_f G^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$) сульфатов. Результаты представлены в табл. 4, 5.

Из таблиц 4 и 5 видно, что расчеты по уравнениям (2) характеризуются более высокой точностью для всех классов гидратов $A \cdot x H_2 O$, за исключением оценок $\Delta_f G^\circ$ для сульфатов цинка. Отметим достаточно большие погрешности оценок в методе (Mostafa et al., 1995) для соединений кальция.

Термодинамические свойства кристаллизационной воды, полученные из корреляционных методов, имеют конкретные фиксированные значения. Так, в работе (Mostafa et al., 1995) величины $\Delta_f H^{\circ}(H_2 O_{cryst})$ и $\Delta_f G^{\circ}(H_2 O_{cryst})$ равны –298.933 и –244.317 кДж/моль соответственно, а Jenkins (Jenkins et al., 2017; Jenkins, 2020) получают и используют в расчетах значения –298.6 и

РУСАЛЬ, ЕРЕМИН

Таблица 1. Параметры уравнений (2) для $\Delta f G^{\circ}$ (кДж/моль) при температуре 298.15 К сульфатов двухвалентных металлов, n – число гидратов, включая безводный сульфат, ε – отклонение (3). Значения $\Delta f G^{\circ}$ для безводных сульфатов взяты из (Yokokawa,1988)

Катион	п	а, кДж/моль	<i>b</i> , кДж/моль	ε, кДж/моль	Источник
Ca	3	-238.40	-1320.05	1.61	(Yokokawa,1988)
Mn	4	-239.66	-966.90	6.19	(Kobylin, Taskinen,2012)
Cd	3	-240.51	-824.78	2.12	(Наумов и др., 1971)
Fe	6	-239.41	-835.29	3.47	(Grevel, Majzlan, 2011)
Zn	5	-240.69	-882.80	6.20	(Grevel, Majzlan, 2011)
Cu	4	-242.93	-668.49	4.84	(Grevel, Majzlan, 2011)
Mg	5	-241.60	-1183.39	6.77	(Grevel, Majzlan, 2009)
Ni	3	-243.53	-760.27	2.19	(Grevel, Majzlan, 2011)
Co	4	-240.42	-792.43	5.29	(Grevel, Majzlan, 2011)
Be	5	-245.94	-1096.80	2.79	(Глушко и др., 1979)

Таблица 2. Параметры уравнений (2) для $\Delta f H^{\circ}$ (кДж/моль) при температуре 298.15 К сульфатов двухвалентных металлов, n – число гидратов, включая безводный сульфат, ε – отклонение (3). Значения $\Delta f H^{\circ}$ для безводных сульфатов взяты из (Yokokawa,1988)

Катион	п	а, кДж/моль	<i>b</i> , кДж/моль	ε, кДж/моль	Источник
Ca	3	-294.95	-1432.03	1.85	(Yokokawa,1988)
Mn	4	-295.17	-1072.73	5.24	(Kobylin, Taskinen, 2012)
Cd	3	-298.09	-936.30	3.22	(Наумов и др., 1971)
Fe	6	-296.60	-939.94	3.80	(Hemingway, Seal, Chou, 2002)
Zn	5	-298.15	-994.49	6.42	(Grevel, Majzlan, 2011)
Cu	4	-300.98	-778.09	5.03	(Yokokawa,1988)
Mg	6	-298.49	-1299.55	5.36	(Grevel, Majzlan, 2009; Yokokawa,1988)
Ni	3	-300.95	-873.47	2.61	(Grevel, Majzlan, 2011)
Co	4	-297.91	-895.60	3.82	(Mercury et al., 2001; Grevel, Majzlan,
					2009; Grevel, Majzlan, 2011)
Be	5	-303.97	-1207.38	2.03	(Глушко и др., 1979)

Таблица 3. Параметры уравнений (2) для S° (Дж/моль K) при температуре 298.15 К сульфатов двухвалентных металлов, *n* – число гидратов, включая безводный сульфат, ε – отклонение (3). Значения S° для безводных сульфатов взяты из (Yokokawa, 1988)

Катион	n	<i>а</i> , Дж/моль К	<i>b</i> , Дж/моль К	ε, Дж/моль К	Источник
Ca	3	43.40	107.60	0.80	(Yokokawa,1988)
Mn	4	47.12	119.06	4.57	(Kobylin P.M., Taskinen P.A., 2012)
Cd	3	40.52	119.38	3.90	(Наумов и др., 1971)
Fe	6	41.39	118.32	1.72	(Hemingway et al., 2002)
Zn	5	41.01	109.08	4.67	(Grevel, Majzlan, 2011)
Cu	4	38.26	108.09	0.96	(Yokokawa, 1988)
Mg	6	41.84	89.27	4.47	(Cox et al., 1955; Grevel, Majzlan, 2009; Grevel, Majzlan, 2011; Pabalan, Pitzer, 1987; Yokokawa, 1988; Гуревич и др., 2007)
Ni	3	40.79	91.71	1.36	(Grevel, Majzlan, 2011)
Co	4	40.22	126.07	4.72	(Mercury et al., 2001) (Grevel, Majzlan, 2009; Grevel, Majzlan, 2011)
Be	5	38.67	80.83	2.26	(Глушко и др., 1979)

лица 4. Сравнение ошибок расчетов термодинамических потенциалов $\Delta f \mathrm{H}^\circ$ и $\Delta f \mathrm{G}^\circ$ (кДж/моль) при температуре 298.15 К гидратов сульфатов двух-	CHTHBIX METAJJJOB
Таблиі	заленл

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

Kommuerr формулаХимическая источник Δ/H^+ , литер./ мостафа (Mostafa t al., 1995)/ δ (4) Δ/H^+ , литертуры Δ/G^+ , литер./ источник Δ/G^+ , мостафа (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)Бассанит-(α)CaSO ₄ ·0.5H ₂ O -1576.74 (Yoko- kawa, 1988) $-1485.12/5.98$ $-1579.48/-0.17$ Δ/G^+ , мостафа (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)Бассанит-(α)CaSO ₄ ·0.5H ₂ O -1576.74 (Yoko- kawa, 1988) $-1485.12/5.98$ $-1579.48/-0.17$ -1436.83 $-1349.62/6.26$ Сульфат кальцияCaSO ₄ ·H ₂ O $+1eT$ данных $-1634.59/ -1726.95/-$ Her данных $-1417.78/-$ ГьводныйCaSO ₄ ·2H ₂ O $+eT$ данных $-1634.59/ -1726.95/-$ Her данных $-1417.78/-$ ГипсCaSO ₄ ·2H ₂ O $+eT$ данных $-1633.52/4.50$ $-1726.95/-$ Her данных $-1417.78/-$ ГипсCaSO ₄ ·2H ₂ O $+eT$ данных $-1633.52/4.50$ $-1726.95/-$ Her данных $-1417.78/-$ ГипсCaSO ₄ ·2H ₂ O $+exwa, 1988$) 5.24 0.11 Cpeднее значение 5.45			/ 0115 V	0117 V				
CaSO4:015H2OсаSO4:0142OБассанит-(α)CaSO4.0.5H2O-1576.74 (Yoko- kawa, 1988)-1485.12/5.98-1579.48/-0.17-1436.83-1349.62/6.2Сульфат калыцияCaSO4.H2Oнет данных-1634.59/1726.95/-Нет данных-1417.78/-ГводныйCaSO4.1H2Oнет данных-1634.59/1726.95/-Нет данных-1417.78/-ГводныйCaSO4.2H2O2-2022.63 (Yoko- kawa, 1988)-1933.52/4.50-2021.90/0.04-1797.44-1716.09/4.6ГипсCaSO4.2H2O2-2022.63 (Yoko- kawa, 1988)5.240.11Среднее значение5.45	Компонент	Химическая формула	∆ƒН°, литер./ источник литературы	$\Delta f H^{\circ}$, Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ уравнение (2)/ δ (4)	∆ƒG°, литер./ источник литературы	Δf G°, Mocra (Mostafa et a 1995)/δ (4)	афа 11.,
Бассанит-(α) CaSO ₄ ·0.5H ₂ O -1576.74 (Yoko -1485.12/5.98 -1579.48/-0.17 -1436.83 -1349.62/6.26 Сульфат кальция CaSO ₄ ·1H ₂ O нет данных -1634.59/- Her данных -1436.83 -1349.62/6.26 Гводный CaSO ₄ ·1H ₂ O нет данных -1634.59/- 1624.56/- Her данных -1417.78/- Гводный CaSO ₄ ·2H ₂ O нет данных -1633.52/4.50 -2021.90/0.04 -1797.44 -1716.09/4.63 Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O -2022.63 (Yoko- -1933.52/4.50 -2021.90/0.04 -1797.44 -1716.09/4.63 Среднее значение N 5.24 0.11 Cpеднее значение 5.45				CaSC	O ₄ · <i>n</i> H ₂ O			
Сульфат кальция СаSO ₄ ·H ₂ O нет данных -1634.59/- Нет данных -1417.78/- 1-водный СаSO ₄ ·2H ₂ O нет данных -1633.52/4.50 -2021.90/0.04 -1797.44 -1716.09/4.63 Гипс СаSO ₄ ·2H ₂ O 2022.63 (Yoko- -1933.52/4.50 -2021.90/0.04 -1797.44 -1716.09/4.63 Креднее значение 8 5.24 0.11 Среднее значение 5.45	Бассанит-(α)	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	—1576.74 (Yoko- kawa, 1988)	-1485.12/5.98	-1579.48/-0.17	–1436.83 (Yokokawa, 1988)	-1349.62/6.26	
Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O -2022.63 (Yoko- kawa, 1988) -1933.52/4.50 -2021.90/0.04 -1797.44 -1716.09/4.63 Среднее значение [8] 5.24 0.11 Среднее значение 5.45 5.45	Сульфат кальция 1-водный	CaSO ₄ ·H ₂ O	нет данных	-1634.59/-	-1726.95/-	Нет данных		
Среднее значение õ 5.24 0.11 Среднее значение 5.45	Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	–2022.63 (Yoko- kawa, 1988)	-1933.52/4.50	-2021.90/0.04	–1797.44 (Yokokawa, 1988)	-1716.09/4.63	
	Среднее значение	<u> 8</u>		5.24	0.11	Среднее значение 8	5.45	
	Ссмикит	MnSO ₄ ·H ₂ O	-1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-1363.72/0.88	-1367.96/0.57	–1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-1206.57/0.86	
Ссмикит MnSO ₄ ·H ₂ O –1375.75 (Kobylin, –1363.72/0.88 –1367.96/0.57 –1216.95 (Kobylin, –1206.57/0.86 Таskinen, 2012) –1363.72/0.88 –1367.96/0.57 –1216.95 (Kobylin, –1206.57/0.86	Сульфат марганц: 2-водный	a MnSO ₄ ·2H ₂ O	Нет данных	-1662.65/-	-1662.82/-	Нет данных	-1450.88/-	
Ссмикит MnSO ₄ ·H ₂ O -1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1363.72/0.88 -1367.96/0.57 -1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1206.57/0.86 Сульфат марганца MnSO ₄ ·2H ₂ O Her данных -1662.65/- -1662.82/- Her данных -1450.88/-	Илезит	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	Нет данных	-2260.52/-	-2252.4/-	Нет данных	-1939.52/-	
СсмикитMnSO4·H2O-1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1363.72/0.88-1367.96/0.57-1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1206.57/0.86Сульфат марганцаMnSO4·2H2OHer данных-1662.65/1662.82/-Her данных-1450.88/-Сульфат марганцаMnSO4·2H2OHer данных-1662.65/1662.82/-Her данных-1450.88/-ИлезитMnSO4·4H2OHer данных-2260.52/2252.4/-Her данных-1939.52/-	Джококуит	MnSO ₄ ·5H ₂ O	-2551.23 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-2559.45/-0.32	-2547.40/0.15	-2167.16 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-2183.83/-0.77	
СсмикитMnSO4·H2O-1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1363.72/0.88-1367.96/0.57-1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012)Сульфат марганцаMnSO4·2H2OНет данных-1363.72/0.88-1363.72/0.88-1260.57/0.86Сульфат марганцаMnSO4·2H2OНет данных-1662.65/1662.82/-Heт данных-1450.88/-СволныйMnSO4·4H2OНет данных-2260.52/1662.82/-Heт данных-1450.88/-ДжококуитMnSO4·4H2OНет данных-2260.52/2252.4/-Heт данных-1939.52/-ДжококуитMnSO4·5H2O-2551.23 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2559.45/-0.32-2547.40/0.15-2167.16 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2183.83/-0.77	Сульфат марганц: 6-водный	a MnSO ₄ ·6H ₂ O	Нет данных	-2858.38/-	-2842.26/-	Нет данных	-2428.15/-	
СсмикитMnSO4·H2O-1375.75 (Kobylin, Таskinen, 2012)-1363.72/0.88-1367.96/0.57-1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1206.57/0.86Сульфат марганцаMnSO4·2H2OНет данных-1662.65/1662.82/-Нет данных-1450.88/-Сульфат марганцаMnSO4·2H2OНет данных-1662.65/1662.82/-Heт данных-1450.88/-ДжококуитMnSO4·4H2OНет данных-2260.52/2253.4/-Нет данных-1939.52/-ДжококуитMnSO4·5H2O-2551.23 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2259.45/-0.32-2267.16 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2167.16 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2183.83/-0.77Сульфат марганцаMnSO4·6H2OНет данных-2858.38/2842.26/-Heт данных-1939.52/-Сульфат марганцаMnSO4·6H2OНет данных-2858.38/2842.26/-Heт данных-2428.15/-	Маллардит	MnSO ₄ ·7H ₂ O	-3135.92 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-3157.32/068	-3137.12/-0.04	-2641.59 (Kobylin, Taskinen, 2012)	-2672.47/-1.16	
СсмикитMnSO4:H2O-1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1367.96/0.57-1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012)-1206.57/0.86Сульфат марганцаMnSO4:2H2OHer данных-1363.72/0.88-1367.96/0.57-1450.88/-Сульфат марганцаMnSO4:4H2OHer данных-1662.65/1662.82/-Her данных-1450.88/-ДлезитMnSO4:4H2OHer данных-2260.52/2255.4/-Her данных-1939.52/-ДжококуитMnSO4:5H2O-2551.23 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2257.4/-Her данных-1939.52/-ДжококуитMnSO4:6H2OHer данных-2259.45/-0.32-2257.4/-Her данных-1939.52/-ДжококуитMnSO4:6H2OHer данных-2258.38/2264.40/0.15Her данных-2183.83/-0.77Сульфат марганцаMnSO4:6H2OHer данных-2358.38/2842.26/-Her данных-2428.15/-МаллардитMnSO4:7H2O-3135.92 (Kobylin, Taskinen, 2012)-3137.12/-0.04-2641.59 (Kobylin, Taskinen, 2012)-2672.47/-1.16	Среднее значение	<u>-</u>		0.63	0.25	Среднее значение 8	0.93	
Ссмикит MnSO ₄ :H ₂ O -1375.75 (kobylin, Taskinen, 2012) -1365.75 (kobylin, Taskinen, 2012) -1365.75 (kobylin, Taskinen, 2012) -1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1206.57/0.86 Сульфат марганца 2-водный MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -1662.65/- -1662.82/- Heт данных -1450.88/- 2-водный MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- -1662.82/- Heт данных -1450.88/- Джококуит MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- 2255.4/- Heт данных -1939.52/- Джококуит MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- -2257.4/- Heт данных -1939.52/- Джококуит MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- 2559.45/-0.015 Heт данных -1939.52/- Джококуит MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- 2567.4/- Heт данных -1939.52/- Джококуп MnSO ₄ :H ₂ O Heт данных -2567.4/- Heт данных -2183.83/-0.77 Сульфат мартардит MnSO ₄ :H ₂ O Heт данных -2282.36/- Heт данных Мизилардит MnSO			-	CdSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$	_		
Ссмикит MnSO ₄ ·H ₂ O -1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1367.96/0.57 -1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1206.57/0.86 Сульфат марганца МnSO ₄ ·2H ₂ O МnSO ₄ ·2H ₂ O Нет данных -1365.20 Нет данных -1450.86/0.57 Сульфат марганца МnSO ₄ ·3H ₂ O Нет данных -1662.65/- -1662.82/- Нет данных -1450.88/- Длезит MnSO ₄ ·3H ₂ O Нет данных -2260.52/- -1662.82/- Нет данных -1450.88/- Длезит MnSO ₄ ·3H ₂ O Нет данных -2260.52/- 1662.82/- Нет данных -1450.88/- Джококуит MnSO ₄ ·5H ₂ O Нет данных -2250.47 Нет данных -1939.52/- Джококуит MnSO ₄ ·5H ₂ O -2551.23 (Kobylin, -2250.45/- Нет данных -1939.52/- Джококуит MnSO ₄ ·7H ₂ O Нет данных -2260.52/- -2167.16 (Kobylin, -1939.52/- Милодит MnSO ₄ ·7H ₂ O Нет данных -2260.52/- Нет данных -1939.52/- Сульфат мартанца MnSO ₄ ·7H ₂ O Нет данных -2167.16 (Kobylin, -2167.47/-116	Сульфат кадмия 1-водный	CdSO ₄ ·H ₂ O	–1239.22 (Yokokawa, 1988)	-1243.94/-0.38	-1234.50/0.38	-1068.47 (Yokokawa, 1988)	-1073.67/-0.49	
Семикит MnSO ₄ :H ₂ O –1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012) –1367.96/0.57 –1216.95 (Kobylin, Taskinen, 2012) –1206.57/0.86 Сульфат марганца МлSO ₄ :2H ₂ O Нет данных –1662.65/– –1662.82/– Нет данных –1450.88/– 2-волный Илезит МлSO ₄ :2H ₂ O Нет данных –1662.65/– –1662.82/– Нет данных –1450.88/– 2.волный Илезит МлSO ₄ :5H ₂ O Нет данных –2259.45/–0.32 –2267.40/0.15 Нет данных –1939.52/– Джококуит МлSO ₄ :5H ₂ O Нет данных –2259.45/–0.32 –2267.4/– Нет данных –1939.52/– Джококуит MлSO ₄ :7H ₂ O Нет данных –2259.45/–0.32 –2267.4/– Нет данных –1939.52/– Окорат мартанца MлSO ₄ :7H ₂ O Нет данных –2264.26/– Нет данных –2167.16 (Kobylin, –2183.83/–0.77 Коллардит MлSO ₄ :7H ₂ O Нет данных –2264.26/– Нет данных –2263.4/– 187.32/0.036 Корини MлSO ₄ :7H ₂ O Нет данных –2167.16 (Kobylin, –2167.16 (Kobylin, –2167.16 (Kobylin, –2167.16 (Kobylin, <	Сульфат кадмия 8/3-водный	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	–1729.40 (Yokokawa, 1988)	-1742.16/-0.74	-1731.28/-0.11	–1464.94 (Yokokawa, 1988)	-1480.86/-1.08	
Ссмикит MnSO ₄ :H ₂ O -1375.75 (Kobylin, Taskinen, 2012) -1365.70.88 -1366.95/- -1366.57/0.88 -1206.57/0.86 Сульфат марганца MnSO ₄ :H ₂ O Наг данных -1662.82/- -1662.82/- Her данных -1450.88/- Сульфат марганца MnSO ₄ :H ₂ O Наг данных -1662.65/- -1662.82/- Her данных -1450.88/- Зводный MnSO ₄ :H ₂ O Нет данных -2260.52/- -2255.4/- Her данных -1939.52/- Джококунт MnSO ₄ :H ₂ O Her данных -2255.1.23 (Kobylin, -2183.83/-0.17 -2183.33/-0.17 Джококунт MnSO ₄ :H ₂ O Her данных -2255.24/- Her данных -1939.52/- Сульфат марганца MnSO ₄ :H ₂ O Her данных -2167.16 (Kobylin, -2183.33/-0.17 Сульфат марганца MnSO ₄ :H ₂ O Her данных -2167.16 (Kobylin, -2167.16 (Kobylin, -2167.16 (Kobylin, Малларлит MnSO ₄ :H ₂ O Her данных -2167.16 (Kobylin, -2167.16 (Kobylin, -2167.16 (Kobylin, -2167.17 (Kobylin, Малларлит MnSO ₄ :H ₂ O -3137.12/-0	Среднее значение	<u></u>		0.56	0.25	Среднее значение ठ	0.78	

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

981

Компонент	Химическая формула	∆ƒН°, литер./ источник литературы	$\Delta f H^{\circ}$, Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ уравнение (2)/õ (4)	∆ƒG°, литер./ источник литературы	ΔfG°, Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/δ (4)	$\Delta f G^{\circ},$ уравнение (2)/ δ (4)
			FeSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$			
Ссомольнокит	FeSO ₄ ·H ₂ O	-1243.69 (Hemingway et al., 2002)	-1240.16/-0.29	-1236.53/0.58	-1081.20 (Hemingway et al., 2002)	-1082.93/-0.16	-1074.70/0.60
Роценит	FeSO ₄ ·4H ₂ O	-2129.2 (Hemingway et al., 2002)	-2136.96/-0.50	-2126.33/0.13	-1795.20 (Hemingway et al., 2002)	-1815.88/-1.15	-1792.93/0.13
Сидеротил	FeSO ₄ ·5H ₂ O	-2424.30 (Hemingway et al., 2002)	-2435.90/-0.53	-2422.93/0.06	-2033.90 (Hemingway et al., 2002)	-2060.20/-1.28	-2032.34/0.08
Феррогексагидрит	FeSO ₄ ·6H ₂ O	-2719.40 (Hemingway et al., 2002)	-2734.83/-0.56	-2719.53/-0.01	-2271.90 (Hemingway et al., 2002)	-2304.52/-1.43	-2271.75/0.01
Мелантерит	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-3012.60 (Hemingway et al., 2002)	-3033.76/-0.58	-3016.33/-0.12	-2507.75 (Hemingway et al., 2002)	-2548.83/-1.62	-2511.16/-0.14
Среднее значение	<u>S</u>		0.49	0.18	Среднее значение ठ	1.13	0.16
			ZnSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$			
Ганнингит	ZnSO ₄ ·H ₂ O	—1302.39 (Рябин и др., 1977)	-1305.33/-0.23	-1281.93/1.58	—1131,99 (Рябин и др., 1977)	-1131.31/0.06	-1113.60/1.64
Сульфат цинка 2-водный	ZnSO ₄ ·2H ₂ O	—1597.10 (Рябин и др., 1977)	-1604.27/-0.45	-1581.13/1.01	—1271.18 (Рябин и др., 1977)	-1375.62/-7.89	-1355.33/-6.41
Бойлеит	$ZnSO_4 \cdot 4H_2O$	Нетданных	-2202.13/-	-2179.53/-	Нет данных	-1864.26/-	-1838.79/-
Бианкит	ZnSO ₄ ·6H ₂ O	—2780.83 (Рябин и др., 1977)	-2800.00/-0.69	-2777.93/0.10	—2325.56 (Рябин и др., 1977)	-2352.89/-1.17	-2322.25/0.14
Госларит	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	—3080.60 (Рябин и др., 1977)	-3098.93/-0.59	-3077.13/0.11	—2565.59 (Рябин и др., 1977)	-2597.21/-1.22	-2563.98/0.06
Среднее значение	<u></u>	_	0.49	0.70	Среднее значение ठ	2.59	2.06

982

Таблица 4. Продолжение

РУСАЛЬ, ЕРЕМИН

ГЕОХИМИ	Компонент	Химическая формула	∆ƒН°, литер./ источник литературы	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ уравнение (2)/ δ (4)	∆ƒG°, литер./ источник литературы	ΔfG°, Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/δ (4)	$\Delta f { m G}^{\circ},$ уравнение (2)/ δ (4)
1Я				CuSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$			
том	Пуатвенит	CuSO ₄ ·H ₂ O	–1085.83 (Yoko- kawa, 1988)	-1100.52/-1.34	-1079.07/0.62	-918.22 (Yokokawa, 1988)	-933.79/-1.68	-911.26/0.76
67	Бонаттит	CuSO ₄ ·3H ₂ O	–1684.31 (Yoko- kawa, 1988)	-1698.38/-0.83	-1681.03/0.19	—1400.17 (Yoko- kawa, 1988)	-1422.42/-1.58	-1397.02/0.23
Nº 10	Халькантит	CuSO ₄ ·5H ₂ O	–2279.65 (Yoko- kawa, 1988)	-2296.25/-0.73	-2282.99/-0.15	—1880.06 (Yoko- kawa, 1988)	-1911.06/-1.64	-1882.78/-0.15
2022	Среднее значение	<u>-</u>		0.97	0.32	Среднее значение ठ	1.63	0.38
			_	MgSG	0_4 . $n\mathbf{H}_20$	_	_	
	Кизерит	MgSO ₄ ·H ₂ O	–1611.50 (Grevel, Majzlan, 2009)	-1601.20/0.64	-1598.08/0.84	–1437.90 (Grevel, Majzlan, 2009)	-1411.78/1.83	-1425.00/0.90
	Сандерит	MgSO ₄ ·2H ₂ O	–1894.90 (Grevel, Majzlan, 2009)	-1874.43/1.09	-1896.56/-0.09	Нет данных	-1656.09/-	-1666.60/-
	Сульфат магния 3- водный	MgSO ₄ ·3H ₂ O	–2210.30 (Grevel, Majzlan, 2009)	-2173.36/1.69	-2195.04/0.69	Нет данных	-1900.41/-	-1908.20/-
	Старкеит	MgSO ₄ ·4H ₂ O	–2496.10 (Grevel, Majzlan, 2009)	-2495.30/0.03	-2493.52/0.10	–2153.80 (Grevel, Majzlan, 2009)	-2144.73/0.42	-2149.80/0.19
	Пентагидрит	$MgSO_4.5H_2O$	Нет данных	-2771.22/-	-2792.00/-	Нет данных	-2389.05/-	-2391.40/-
	Гексагидрит	MgSO ₄ ·6H ₂ O	–3087.30 (Grevel, Majzlan, 2009)	-3085.40/0.06	-3090.48/-0.10	–2632.30 (Grevel, Majzlan, 2009)	-2633.36/-0.04	-2633.00/-0.03
	Эпсомит	MgSO ₄ ·7H ₂ O	–3388.70 (Grevel, Majzlan, 2009)	-3369.09/0.58	-3388.96/-0.01	–2871.00 (Grevel, Majzlan, 2009)	-2877.68/-0.23	-2874.60/-0.13
	Сульфат магния 9- водный	MgSO ₄ ·9H ₂ O	Нет данных	-3966.96/-	-3985.92/-	Нет данных	-3366.31/-	-3357.80/-
	Меридианит	MgSO ₄ ·11H ₂ O	-4579.79 (Chou, Seal, 2007)	-4564.82/0.33	-4582.88/-0.07	Нет данных	-3854.95/-	-3841.00/-
	Среднее значение [<u>-</u>		0.63	0.27	Среднее значение б	0.63	0.31
			_	NiSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$	_	_	
	Дворникит	$NiSO_4 \cdot H_2O$	Нет данных	-1205.07/-	-1174.42/-	Нет данных	-1029.01/-	-1003.80/-

Таблица 4. Продолжение

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

983

Таблица 4. Оконча	ние						
Компонент	Химическая формула	∆ƒН°, литер./ источник литературы	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/ δ (4)	$\Delta f \mathrm{H}^{\circ},$ уравнение (2)/б (4)	∆ƒG°, литер./ источник литературы	ΔfG°, Mocraфa (Mostafa et al., 1995)/δ (4)	$\Delta f G^{\circ}$, уравнение (2)/ δ (4)
Никельгексагид- рит	NiSO ₄ .6H ₂ O	-2683.10 (Grevel, Majzlan, 2011)	-2699.73/-0.62	-2679.17/0.15	–2224,70 (Grevel, Majzlan, 2011)	-2260.59/-1.60	-2221.45/0.15
Ретгерсит	NiSO ₄ ·6H ₂ O	Нет данных	-2699.73	-2679.17/0.15	Нет данных	-2260.59/-	-2221.45/-
Моренозит	NiSO ₄ ·7H ₂ O	–2976.77 (Grevel, Majzlan, 2011)	-2998.67/-0.73	-2980.12/-0.11	–2462,20 (Grevel, Majzlan, 2011)	-2504.91/-1.72	-2464.98/-0.11
Сульфат никеля 8-водный	NiSO ₄ ·8H ₂ O	Нет данных	-3297.60/-	-3281.07/-	Нет данных	-2743.23	-2708.51/-
Среднее значение	<u></u>		0.68	0.13	Среднее значение ठ	1.66	0.13
		_	CoSC	$\mathbf{O}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$	_	_	
Кобальт-кизерит	$CoSO_4 \cdot H_2O$	-1200.72 (Mercury et al., 2001)	-1189.96/0.90	-1193.00/0.65	-1042.95 (Mercury et al.,2001)	-1035.24/0.74	-1032.85/0.97
Мурхаузит	CoSO ₄ ·6H ₂ O	-2683.49 (Mercury et al., 2001)	-2684.63/-0.04	-2683.05/0.02	-2235.43 (Mercury et al.,2001)	-2256.82/-0.95	-2234.95/0.02
Биберит	CoSO ₄ ·7H ₂ O	-2979.59 (Mercury et al., 2001)	-2983.56/-0.13	-2981.06/-0.05	-2473.50 (Mercury et al.,2001)	-2501.14/-1.11	-2475.37/-0.08
Среднее значение	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>		0.36	0.24	Среднее значение 8	0.94	0.36
		-	BeSC	$\mathbf{D}_4 \cdot \mathbf{n} \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$	-	-	
Сульфат берил- лия 1-водный	$BeSO_4 \cdot H_2O$	—1511.26 (Глушко и др., 1979)	-1515.96/-0.31	-1511.37/-0.01	—1342.97 (Глушко и др., 1979)	-1337.19/0.43	-1342.89/0.01
Сульфат берил- лия 2-водный	BeSO ₄ ·2H ₂ O	—1819.20 (Глушко и др., 1979)	-1814.89/0.24	-1815.34/0.21	—1594.27 (Глушко и др., 1979)	-1581.51/0.80	-1588.78/0.34
Сульфат берил- лия 3-водный	BeSO ₄ ·3H ₂ O	—2120.45 (Глушко и др., 1979)	-2113.82/0.31	-2119.31/0.05	—1836.03 (Глушко и др., 1979)	-1825.82/0.56	-1834.67/0.07
Сульфат берил- лия 4-водный	BeSO ₄ ·4H ₂ O	—2420.44 (Глушко и др., 1979)	-2412.75/0.32	-2423.28/-0.12	—2076.81 (Глушко и др., 1979)	-2070.14/0.32	-2080.56/-0.18
Среднее значение	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>	_	0.30	0.10	Среднее значение ठ	0.53	0.15

984

РУСАЛЬ, ЕРЕМИН

Компо- нент	$\Delta f \mathrm{H}^{\mathrm{o}}_{\mathrm{литер}}$	$\Delta f H_{Mostafa}^{\circ}$ (Mostafaet al., 1995) / δ (4)	$\Delta f H_{ypabhehue}^{\circ}/\delta$ (4)	$\Delta f { m G}^{\circ}_{ m nutep}$	$\Delta f G_{Mostafa}^{\circ}$ (Mostafa, et al., 1995) / δ (4)	$\Delta f \mathrm{G}^{\circ}_{\mathrm{ypaBHeHive}(2)}/\delta$ (4)
CaSO ₄	-1434.11	-1335.65/7.11	-1432.00/0.15	-1321.86	-1227.46/7.41	-1320.00/0.14
MnSO ₄	-1065.25	-1064.78/0.04	-1072.70/-0.70	-957.43	-962.25/-0.50	-966.90/-0.98
CdSO ₄	-933.28	-945.01/-1.25	-936.43/-0.34	-822.79	-829.35/-0.79	-824.87/-0.25
FeSO ₄	-932.20	-941.23/-0.96	-939.93/-0.83	-828.30	-838.61/-1.24	-835.29/-0.84
ZnSO ₄	-982.01	-1006.40/-2.45	-994.86/-1.30	-870.70	-886.99/-1.85	-871.87/-0.13
CuSO ₄	-771.36	-801.58/-3.84	-778.09/-0.87	-661.90	-689.47/-4.08	-668.49/-0.99
MgSO ₄	-1284.90	-1276.56/0.65	-1299.60/-1.14	-1170.70	-1167.46/0.28	-1183.40/-1.08
NiSO ₄	-872.91	-906.14/-3.74	-873.47/-0.06	-759.80	-794.69/-4.49	-760.27/-0.06
CoSO ₄	-889.35	-891.03/-0.19	-888.53/0.09	-783.71	-790.92/-0.92	-782.68/0.13
BeSO ₄	-1205.20	-1217.02/-0.98	-1207.40/-0.18	-1093.87	-1092.87/0.09	-1087.00/0.63
Среднее	значение δ	2.12	0.57	Среднее значение δ	2.16	0.52
δ общая	т (табл. 4,5)	1.13	0.28	δ общая (табл. 4,5)	1.67	0.43

Таблица 5. Сравнение ошибок расчетов термодинамических потенциалов $\Delta f H^\circ$ и $\Delta f G^\circ$ при температуре 298.15 К безводных сульфатов двухвалентных металлов

-242.4 кДж/моль. В отличие от корреляционных методов, уравнения (2) дают свойства кристаллизационной воды различные для каждого семейства А· xH_2O гидратов.

Корреляция свойств кристаллизационной воды с радиусами катионов. Согласно уравнению (2) коэффициенты наклона прямых а представляют соответствующие термодинамические свойства кристаллизационной воды для семейств MeSO₄·nH₂O гидратов. Построим корреляционные прямые связи коэффициентов а и радиусов двухвалентных катионов с координационным числом 6, чаще встречающимся среди множества сульфатных солей, используя данные работы (Gebhardt et al., 2019). Результаты представлены на рисунках 2-4. На этих рисунках вертикальными отрезками для каждого катиона обозначены величины 2ε (3), представляющие максимальные интервалы ошибок приближений (2) а также отмечены параллельными оси абсцисс линиями значения термолинамических функций для жилкой волы и льда-I по (Mercury et al., 2001). Использованные значения радиусов катионов приведены в табл. 6.

Отметим, что минимальные значения термодинамических величин кристаллизационной воды (рис. 2–4) характерны для сульфатов бериллия (за исключением S°(H_2O_{cryst}) для CuSO₄· nH_2O), обладающим наименьшим радиусом катиона среди множества рассмотренных гидратов.

Известно, что при стандартных условиях не существует гидратов сульфатов свинца, стронция и бария. Если провести экстраполяцию прямой (рис. 2) для радиусов катионов этих металлов (табл. 6), то потенциалы Гиббса кристаллизаци-



Рис. 2. Корреляционная прямая коэффициентов а (2) для $\Delta_f G^{\circ}(H_2O_{cryst})$ с радиусами двухвалентных катионов с координационным числом 6 по (Gebhardt, Rappe, 2019).





Рис. 3. Корреляционная прямая коэффициентов а (2) для $\Delta_f H^{\circ}(H_2O_{cryst})$ с радиусами двухвалентных катионов с координационным числом 6 по (Gebhardt, Rappe, 2019).



Рис. 4. Корреляционная прямая коэффициентов а (2) для $S^{\circ}(H_2O_{cryst})$ с радиусами двухвалентных катионов с координационным числом 6 по (Gebhardt, Rappe, 2019).

онной воды окажутся выше линий жидкой воды и льда, что свидетельствует об энергетической невозможности образования соответствующих гидратов.

Расчеты фазовых равновесий в ПК "Селектор". В ПК "Селектор" для расчета термодинамических равновесий используется метод минимизации энергии Гиббса систем, включающих твердые фазы, водные растворы и газы при заданных *T*, *P*-условиях (Чудненко, 2010). Термодинамические характеристики компонентов водных растворов рассчитываются с использованием уравнения Хельгесона–Киркхема–Флауэрса (HKF) (Helgeson et al., 1981).

Используя полученные данные (табл. 1–3), были оценены отсутствующие в литературе значения стандартных термодинамических функций

Химический элемент	Радиус катиона Me ²⁺ , Å
Be	0.45
Со	0.68
Ni	0.69
Mg	0.72
Cu	0.73
Zn	0.74
Fe	0.78
Cd	0.95
Mn	0.96
Ca	1.00
Sr	1.18
Pb	1.19
Ba	1.35

Таблица 6. Радиусы двухвалентных катионов с координационным числом 6 по данным работы (Gebhardt, Rappe, 2019)

некоторых гидратов (табл. 7). В крайнем правом столбце таблицы приведены значения абсолютных энтропий, полученные из расчетных $\Delta_f G^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ (2) по уравнению согласования в базах данных ПК "Селектор" (Чудненко, 2010):

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \left(S_T^\circ - L_T \right), \tag{5}$$

где L_T – абсолютные энтропии химических элементов при температуре T = 298.15 K.

Из табл. 7 можно видеть, что значения стандартных энтропий, рассчитанных по интерполяционному уравнению (2) и уравнению (5), достаточно близки, что свидетельствует о хорошем качестве приближений (2).

Полученное в настоящей работе множество термодинамических свойств гидратных сульфатов было внесено в базу данных ПК "Селектор" и проведены расчеты равновесий для систем $MeSO_4-H_2O$, где Me = (Ca, Mn, Cd, Fe, Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Be)при атмосферном давлении и переменных температуре ($-30...+150^{\circ}C$) и массовом содержании солей. Построение моделей проводилось в прибли-

жении $C_{p}^{\circ}(298) = Const$ (Чудненко, 2010). Проведенные расчеты показали хорошее согласование с экспериментальными диаграммами растворимости (Киргинцев и др., 1972; Vielma, 2021; Maet al., 2021). В случаях, когда в системах MeSO₄-H₂O присутствуют гидраты, не рассмотренные в экспериментальных или расчетных данных, появляются дополнительные области их устойчивости. На рисунках 5, 6 приведены примеры сравнения таких диаграмм. При построении расчетных диаграмм учитывались твердые фазы количеством более 1 мг в 1 литре раствора. Так для системы $MgSO_4 - H_2O$ (рис. 5) можно видеть, что расчетные равновесные составы кристаллогидратов отличаются от опубликованных присутствием 3- и 5-водных гидратов и отсутствием 4-х и 6-водных твердых фаз. Для MnSO₄-H₂O системы (рис. 6) в расчетных состояниях появляется 4-х водный сульфат.

Пример расчета потенциальных условий разделения сульфатных растворов марганца и магния при переменной температурной кристаллизации

В металлургическом процессе переработки низкосортных марганцевых руд, получаемые растворы сульфата марганца обычно содержат некоторые количества магния, что негативно влияет на последующее извлечение марганца (Zhang, Cheng, 2007). Как правило, достаточно трудно удалить катионы магния из сульфатных растворов ввиду схожести некоторых химических свойств с Мп. К настоящему времени существуют три метода очистки – химическое осаждение (Lin et al., 2016),



Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $MgSO_4$ – H_2O , построенная с использованием расчетов равновесий в ПК "Селектор" данных настоящей работы (сплошные линии) в сравнении с (Chou, Seal, 2007) (пунктирные линии и области, обозначенные римскими цифрами). Очередность написания минералов указана в соответствии с их процентным содержанием в системе от большего к меньшему. I – liquid + $MgSO_4$ · H_2O ; II – liquid + $MgSO_4$ · GH_2O ; III – liquid + $MgSO_4$ · H_2O ; III – liquid + $MgSO_4$ · GH_2O ; H – $MgSO_4$ · GH_2O + $MgSO_4$ · H_2O ; VI – $MgSO_4$ · H_2O ·H

Таблица 7. Значения стандартных термодинамических функций, рассчитанные по уравнениям (2) (табл. 1–3) и стандартной энтропии по уравнению согласования ПК "Селектор" (5)

Соединение (минерал)	$\Delta_f \mathrm{G}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f \mathrm{H}^\circ$, кДж/моль	S°, Дж/моль К	S°, Дж/моль К (5)
CaSO ₄ ·H ₂ O	-1558.44	-1726.99	151.60	151.91
MnSO ₄ ·6H ₂ O (хвалетицеит)	-2404.84	-2843.76	401.77	401.76
MnSO ₄ ·4H ₂ O	-1925.53	-2253.42	307.53	307.65
MnSO ₄ ·2H ₂ O	-1446.21	-1663.07	213.30	213.53
$CdSO_4$ ·4 H_2O (дробекит)	-1786.82	-2128.67	281.46	280.61
ZnSO ₄ ·4H ₂ O (бойлеит)	-1845.55	-2187.11	273.14	271.42
MgSO ₄ ·3H ₂ O	-1908.18	-2195.01	214.79	212.79
MgSO ₄ ·9H ₂ O	-3357.76	-3985.91	465.82	467.50
NiSO ₄ ·8H ₂ O	-2708.51	-3281.08	418.03	417.87
NiSO ₄ ·9H ₂ O	-2952.04	-3582.03	458.82	458.54
CoSO ₄ ·4H ₂ O (эплоуит)	-1754.10	-2086.93	286.96	289.14



Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $MnSO_4-H_2O$, построенная с использованием расчетов равновесий в ПК "Селектор" данных настоящей работы (сплошные линии) в сравнении с (Kobylin, Taskinen, 2012) (пунктирные линии и области, обозначенные римскими цифрами). Очередность написания минералов указана в соответствии с их процентным содержанием в системе от большего к меньшему. I – liquid + $MnSO_4$ ·H₂O; II – liquid + $MnSO_4$ ·5H₂O; III – liquid + $MnSO_4$ ·7H₂O; IV – liquid + ice.

экстракция растворителями (Wang et al., 2019) и переменная температурная кристаллизация. Каждый имеет свои преимущества и недостатки. Кристаллизация при переменной температуре растворов проста и удобна в исполнении, однако, сложности заключаются в образовании смешанных солей сульфатов марганца и магния (Ding et al., 2021).

Рассчитаем в ПК "Селектор" равновесные состояния сульфатного раствора смеси солей

MnSO₄ и MgSO₄ в соотношении 1:1 по массе при атмосферном давлении и переменных температуре и количестве солей (рис. 7). Из расчетной фазовой диаграммы видно, что при общем содержании солей в растворе до 35% возможно отделение сульфата магния при охлаждении (вымораживании). Также интересен интервал температур от 15 до 50°C, при котором при значительных концентрациях сульфатов в осадок выпадает только MgSO₄·7H₂O. Подобным образом можно расчет-



Рис. 7. Рассчитанные в ПК "Селектор" равновесные состояния системы MnSO₄–MgSO₄–H₂O при массовых соотношениях солей 1 : 1. Очередность написания фаз указана в соответствии с их процентным содержанием в системе от большего к меньшему.

ным путем определять потенциальные условия для разделения солей металлов в сульфатных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные линейные зависимости стандартных термодинамических свойств гидратных сульфатов двухвалентных металлов от количества кристаллизационной воды позволяют проводить расчеты неизвестных характеристик гидратов. В отличие от корреляционных методов, которые дают фиксированные значения термодинамических свойств кристаллизационной воды для всего множества гидратов, рассмотренный подход уточняет эти зависимости для каждого семейства MeSO₄·nH₂O. Выявлена связь термодинамических свойств рассмотренных гидратов с размерами радиусов катионов, которая проявляется в

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

большей упорядоченности и энергетической выгодности кристаллизационной воды для меньших их радиусов. Полученные согласованные значения термодинамических свойств внесены в базу данных ПК "Селектор" и могут быть использованы в геохимических расчетах.

Работа поддержана РНФ (проект 22-27-00281).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. (2007) Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 160 с.

Булах А.Г., Булах К.Г. (1978) Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 143 с.

Бычинский В.А., Королева О.Н., Ощепкова А.В., Штенберг М.В. (2018) Способ определения термодинамических свойств веществ для изучения природных и технологических процессов методами физико-химического моделирования. Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 329(5), 48-56.

Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогожин Б.Д., Коробов И.В. (1965) *Термодинамические свойства неорганических веществ*. Атомиздат, 460 с.

Гуревич В.М., Кусков О.Л., Гавричев К.С., Тюрин А.В. (2007) Теплоемкость и термодинамические функции эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O(\kappa)$ в области 0–330 К. *Геохимия*. 2, 237-240.

Gurevich V.M., Kuskov O.L., Gavrichev K.S., Tyurin A.V. Heat capacity and thermodynamic functions of epsomite $MgSO_4$ 7H₂O at 0–303 K. *Geochem. Int.* 2007. **45**(2), 206-209.

Глушко В.П., Медведев В.А., Бергман Г.А., Гурвич Л.В., Юнгман В.С., Алексеев В.И., Колесов В.П., Васильев В.П., Резницкий Л.А., Ходаковский И.Л., Воробьев А.Ф., Смирнова Н.Л., Гальченко Г.Л., Бирюков Б.П., Иоффе Н.Т. (1979). Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IX. М. ВИНИТИ. 573 с.

Елохина С.Н., Рыженко Б.Н. (2014) Вторичное минералообразование в природно-техногенных гидрогеологических системах колчеданных месторождений. Моделирование образования фазы (Fe, Mg)SO₄ \cdot 7H₂O при окислении сульфидов Дегтярского медно-колчеданного месторождения. *Геохимия*. (2), 178-192.

Elokhina S.N., Ryzhenko B.N. (2014) Secondary mineralforming processes in natural-anthropogenic hydrogeological systems at sulfide deposits. Simulation of the origin of the phase (Fe,Mg)SO₄ \cdot 7H₂O in the course of sulfide oxidation at the Degtyarka copper sulfide deposit. *Geochem. Int.* (2), 162-177.

Еремин О.В., (2004) Криоминералогенез в зоне окисления Удоканского месторождения. Диссертация канд. геол.-мин. наук. Чита, 102 с.

Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. (2015) Расчет стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия. *Журн. неорганической химии.* **60**(8), 1048-1055.

Еремин О.В., Юргенсон Г.А. (2001) Термодинамические модели окисления сульфидных руд зоны криоминералогенеза как задачи линейного программирования (Удоканское месторождение). Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка. 6, 153-156.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. (1968) Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М: Наука, 144 с.

Карпов И.К., Кашик С.А. (1968) Расчет ЭВМ стандартных изобарно-изотермических потенциалов методом множественной регрессии на основе кристаллохимической классификации. *Геохимия*. (7), 806-814.

Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьев В.Г. (1972) *Растворимость неорганических веществ в воде.* Л.: Химия, 248 с.

Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. (2006) Константы неорганических веществ. Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 685 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин: для геологов. М.: Атомиздат, 240 с.

Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. (1977) *Термодинамические свойства веществ. Справочник.* Л.: Химия, 339 с.

Сидоров Ю.И. (1999) Термодинамический анализ эволюции вещества в допланетном облаке и внешних оболочках Венеры и Марса. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. М., 335 с.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Депмайер В. (2009) Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. І. Термодинамические константы при стандартных условиях. Записки Российского Минералогического Общества. **138**(6), 105-117.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Депмайер В. (2010) Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. II. Системы М₁,

 $M_2//SO_4^{2-}-H_2O(M_1, M_2 = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, H^+)$ при 25°С. Записки Российского Минералогического Общества. **139**(1), 3-18.

Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 176 с.

Яхонтова Л.К., Зверева В.П. (2007) Минералы зоны гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 331 с.

Billon S., Vieillard P. (2015) Prediction of enthalpies of formation of hydrous sulfates. *Am. Mineral.* **100**, 615-627.

Chen F., Ewing R.C., Clark S.B. (1999) The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U6+ phases: An empirical method of prediction. *Am. Mineral.* **84**, 650-664.

Chou I.-M., Seal R.R. II. (2007) Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. *J. Geophys. Res.*112 (E11004), 10.

Chou I.-M., Seal R.R. II, Wang A. (2012) The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *J. Asian Earth Sciences.* **62**, 734-758.

Cox W.P., Hornung E.W., Giauque W.F. (1955) The spontaneous transformation from macrocrystalline to microcrystalline phases at low temperatures. The heat capacity of MgSO₄ \cdot 6H₂O. J. Am. Chem. Soc. 77, 3935-3938.

DeKock C.W. (1986) Thermodynamic properties of selected metal sulfates and their hydrates. U.S. Bur. Mines Inf. Circ. 9081, 59.

DeKock, C.W. (1982) Thermodynamic properties of selected transition metal sulphates and their hydrates. *U.S. Bur. Mines Inf. Circ.* 8910, 45.

Ding M., Zhang Y., Ren Y. (2021) Solid–Liquid Phase Equilibrium of $MnSO_4-MgSO_4-H_2O$ and $(NH_4)_2SO_4-MnSO_4-MgSO_4-H_2O$ Systems at T = 303.15 K. J. Chem. Eng. **66**(1).

D'Orazio M., Mauro D., Valerio M., Biagioni C. (2021) Secondary Sulfates from the Monte Arsiccio Mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy): Trace-Element Budget and Role in the Formation of Acid Mine Drainage. *Minerals*. 11, 206.

Fortes A.D., Browning F., Wood I.G. (2012) Cation substitution in synthetic meridianiite (MgSO₄·11H₂O) I: X-ray powder diffraction analysis of quenched olycrystalline aggregates. *Phys. Chem. Minerals.* 39, 419-441.

Fortes A.D., Knight K.S., Gibbs A.S., Wood I.G. (2018) Crystal structures of NiSO₄ \cdot 9H₂O and NiSO4 \cdot 8H2O: magnetic properties, stability with respect to morenosite (Ni-SO₄ \cdot 7H₂O), the solid-solution series (Mg_xNi_{1-x})SO₄ \cdot 9H₂O. *Phys. Chem. Miner.* **45**(8), 695-712.

Fortes A.D., Knight K.S., Wood I.G (2017) Structure, thermal expansion and incompressibility of $MgSO_4 \cdot 9H_2O$, its relationship to meridianiite ($MgSO_4 \cdot 11H_2O$) and possible natural occurrences. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **73**(1), 47-64.

Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T., Lemire R., Preis W. (2005) In: Mompean F.J., Illemassène M. (Eds.) *Chemical Thermodynamics Vol. 6*. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.

Garofalo P., Audetat A., Gunther D., Heinrich C.A., Ridley J. (2000) Estimation and testing of standard molar thermodynamic properties of tourmaline end-members using data of natural samples. *Am. Mineral.* 85, 78-88.

Gebhardt J., Rappe A.M. (2019) Big data approach for effective ionic radii. *Computer Physics Communications*. 237, 238-243.

Grevel K.-D., Majzlan J. (2009) Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulphate hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, 6805-6815.

Grevel K.-D., Majzlan J. (2011) Internally consistent thermodynamic data for metal divalent sulphate hydrates. *Chem. Geol.* 286, 301-306.

Grevel K-D., Majzlan J., Benisek A., Dachs E., Steiger M., Fortes A.D., Marler B. (2012) Experimentally determined standard properties for synthetic $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (starkeyite) and $MgSO_4 \cdot 3H_2O$; a revised internally consistent thermodynamic dataset for magnesium sulfate hydrates. *Astrobiology*. 12, 1042-1054.

Hazen R.M., Ausubel J.H. (2016) On the nature and significance of rarity in mineralogy. *Am. Mineral.* 101, 1245-1251.

Harvie C.E., Moller N.M., Weare J.H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: Na $-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O$ system to high ionic strengths at 25°C. *GCA*. 48, 723-751.

Hemingway B.S., Robie R.A. (1984) Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates for the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature. *Am. Mineral.* 69, 692-700.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *Amer. J. Sci.* 281, 1249-1516.

Hemingway B.S., Seal R.R., II, Chou I.-M. (2002) Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals. Open-File Report 02-161.

Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. (2000) Metalsulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. *Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem.* 40, 303-350.

Jenkins H.D.B. (2020) Expanding thermodynamic databases using the thermodynamic difference rule (TDR). Exemplified by an application to retrieve new thermodynamic data for thorium compounds. *J. Chem. Thermodynamics.* 144, 106052.

Jenkins H.D.B., Housecroft C.E. (2017) The thermodynamics of uranium salts and their hydrates – Estimating thermodynamic properties for nuclear and other actinoid materials using the Thermodynamic Difference Rule (TDR). *J. Chem. Thermodynamics.* 114, 116-121.

Kitajima T., Fukushi K., Yoda M., Takeichi Y., Takahashi Y. (2021) Simple, Reproducible Synthesis of Pure Monohydrocalcite with Low Mg Content. *Minerals.* **10**, 346.

Ko H.C., Daut G.E. (1979) Enthalpies of formation of aand b-magnesium sulfate and magnesium sulfate monohydrate. U.S. Bur. Mines Rpt. Invest. 8409, 8.

Kobylin P.M., Taskinen P.A. (2012) Thermodynamic modelling of aqueous Mn(II) sulfate solutions. *Calphad.* 38, 146-154.

La Iglesia A. (2009) Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units. *Estud. Geol.* **65**, 109-119.

Lemire R.J., Berner U., Musikas C. et al. (2013) Chemical thermodynamics of iron. *OECD Publications*. **13a**(1).

Lin Q., Gu G., Wang H., Wang C., Liu Y., Zhu R., Fu J. (2016) Separation of manganese from calcium and magnesium in sulfate solutions via carbonate precipitation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26, 1118-1125.

Ma Y., Svärd M., Xiao X., Sahadevan S.A., Gardner J., Olsson R.T., Forsberg K. (2021) Eutectic freeze crystallization for recovery of NiSO₄ and CoSO₄ hydrates from sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120308

Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. (2001) Thermodynamics of ice polymorphs and "ice-like" water in hydrates and hydroxides. *Appl. Geochem.* 16, 161-181.

Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbo S.L. (1995) Prediction of Standart Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 4577-4582.

Pabalan R.T., Pitzer K.S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 2429-2443.

Peterson R.C., Nelson W., Madu B., Shurvell H.F. (2007) Meridianiite (MgSO₄ \cdot 11H₂O): a new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. *American Min.* **92**(10), 1756-1759.

Pfitzner K.S., Harford A.J., Whiteside T.G., Bartolo R.E. (2018) Mapping magnesium sulfate salts from saline mine discharge with airborne hyperspectral data. *Sci. Total Environ.* 640-641, 1259-1271.

Vielma T. (2021) Thermodynamic model for $CoSO_4(aq)$ and the related solid hydrates in the temperature range from 270 to 374 K and at atmospheric pressure. *Calphad.* **72**, 102230.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 11. Suppl. 2, 371.

Wang Y., Zeng L., Zhang G., Guan W., Sun Z., Zhang D., Qing J. (2019) A novel process on separation of manganese from calcium and magnesium using synergistic solvent extraction system. *Hydrometallurgy*. **185**, 55-60.

Wolery T.J. (1988) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation solubility calculations: user's guide and documentation. Livermore, CA: Lawrence Livermore Nat. Lab.

Wood T.L., Garrels R.M. (1987) Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials. Oxford University Press, 265 p.

Xiao T., Mu W., Shi S., Xin X., Xu X., Cheng H., Luo S., Zhai Y. (2021) Simultaneous extraction of nickel, copper, and cobalt from low–grade nickel matte by oxidative sulfation roasting-water leaching process. *Minerals Engineering*. **174**, 107254.

Yokokawa H. (1988) Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *J. national chemical laboratory for in-dustry*. **83**, 27-118.

Zhang M., Wu P., Li Y., Li W., Zhou H. (2021) Phase Equilibria and Phase Diagrams of the Mn^{2+} , Mg^{2+} , $NH_4^+//SO_4^{2-}-H_2O$ System at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data.*

Zhang W, Cheng C.Y. (2007) Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy*. **89**, 160-177.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВЗЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ АТМОСФЕРА–ВОДА (ЮЖНЫЙ И АТЛАНТИЧЕСКИЙ ОКЕАНЫ)

© 2022 г. И.А. Немировская*

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия *e-mail: nemir44@mail.ru

> Поступила в редакцию 15.05.2021 г. После доработки 21.05.2021 г. Принята к публикации 10.12.2021 г.

Результаты изучения гранулометрического состава приводного аэрозоля, а также взвеси и органических соединений во взвеси (ОС) в поверхностных водах Южного и Атлантического океанов показали, что в приводной атмосфере минимальное количество частиц установлено в прибрежных районах Антарктики из-за ледового покрова на континенте (для частиц 0.3–1 мкм, в среднем 6182 ч/л). Максимальное количество аэрозолей (в среднем 28186, максимум 55389 частиц/л) приурочено к прибрежным районам Европы из-за их поступления из индустриальных районов и от судоходства. Последнее привело к хаотичному изменению концентраций аэрозолей и ОС в поверхностных водах (в проливе Ла-Манш для углеводородов до 70 мкг/л, 214 мкг/мг взвеси). Потоки из Патагонии и африканских пустынь приводят к росту аэрозолей до 33824–34893 частиц/л. где они оказывают наибольшее влияние (из-за минерального характера) на концентрации взвеси в поверхностных водах. На распределение аэрозолей наиболее существенное влияние оказывают фронтальные зоны поверхностных вод на разрезе Африка-Антарктида, поэтому их содержание коррелировало со скоростью ветра выдувающего их с морской поверхности: *r* = 0.82. Геохимический барьер р. Ла-Плата — Атлантический океан оказывает влияние на изменчивость концентраций ОС и взвеси в поверхностных водах в акватории п. Монтевидео, где содержание взвеси изменялось от 0.23 до 1.3 мг/л, а УВ – от 7 до 48 мкг/л (до 37 мкг/мг взвеси).

Ключевые слова: аэрозоли, поверхностные воды, взвесь, органические соединения, С_{орг}, хлорофилл *а*, липиды, углеводороды, атмосфера-вода

DOI: 10.31857/S0016752522090047

ВВЕДЕНИЕ

Более двух третей земной поверхности составляет раздел океан—атмосфера, где различные геохимические процессы оказывают влияние на распределение, как аэрозолей, так и различных соединений в океанских водах (Лисицын, 2014). Этот геохимический барьер с уникальными свойствами, которые приводят к сольватационным эффектам, влияющим на химические и фотохимические процессы (Anglada, 2020). Было установлено, что вклад аэрозолей в формирование осадочного материала близок к вкладу речной взвеси за пределами зоны геохимического барьера река—море (Лисицын, 2014; Шевченко, 2006). Структура аэрозолей заметно изменяется во времени в результате их генерации и выведения из атмосферы.

Увеличение общей загрязненности атмосферы и связанные с этим изменения климата Земли вызвали повышенный интерес к изучению свойств атмосферных аэрозолей (Ивлев, 1982). В частности, по имеющимся оценкам при глобальном потоке нефтяных углеводородов в Мировой океан 2350 тыс. т, около 365 тыс. т (~13%) поступает из атмосферы (AMAP, 2007). Поэтому актуальность изучения геохимического барьера атмосфера—вода не вызывает сомнений.

В марте-июне 2019 г. по маршруту рейса НЭС "Академик Федоров" (64 Российская Антарктическая Экспедиция – РАЭ) было проведено изучение гранулометрического состава аэрозолей и органических соединений (ОС) во взвеси поверхностных вод (рис. 1).

Цель исследования: изучить влияние эоловых поступлений и фронтальных зон Южного и Атлантического океанов на распределение осадочного вещества и основных компонентов ОС (С_{орг}, липидов углеводородов – УВ, хлорофилла а – хл а) на границе атмосфера—вода. Во фронтальных зонах повышается первичная продукция – ПП (Федоров, 1983; Donahue et al., 2014), что должно оказывать влияние на потоки взвеси и сорбированных ими соединений в атмосферу и в толщу вод.



Рис. 1. Маршрут НЭС "Академик Федоров в марте-июне 2019 г.: цифры – номера станций отбора поверхностных вод, пунктирные линии – океанские фронты: СТФ – северный тропический фронт, СТД – северная тропическая дивергенция, ССК – северная субтропическая конвергенция, ЮТД – южная тропическая дивергенция, ЮТФ – южный тропический фронт, ЮСК – южная субтропическая конвергенция, СФ – субтропический фронт, САФ – субантарктический фронт, ПФ – полярный фронт, ЮФ – южный фронт.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулометрический состав приводного аэрозоля изучали по маршруту судна с помощью счетчика частиц AeroTrak (США), по трем каналам (мкм): 0.3–1.0; 1.0–5, >5. Ежедневно выполняли от 2 до 8 измерений в зависимости от погодных условий. Параллельно измеряли скорость и направление ветра. Кроме того проводили отбор проб поверхностных вод (3 раза в светлое время суток), в которых определяли концентрации и состав морской взвеси и ОС во взвеси.

Для определения концентрации взвеси гравиметрически ее выделяли на предварительно отмытые 0.1 N соляной кислотой ядерные фильтры, а OC – при 0.2 атм. на предварительно прокаленные при 450°C стекловолокнистые фильтры GF/F (0.7 мкм). Липиды (суммарная фракция, извлекаемая органическими растворителями) экстрагировали из подсушенных на воздухе проб взвесей метиленхлоридом на ультразвуковой бане "Сапфир" при 35°С. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагели) и алифатических УВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu (Япония). В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (Качество ..., 2019; Немировская, 2013). Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта.

С_{орг} в аэрозолях и взвесях определяли методом сухого сожжения на анализаторе АН-7560 (Россия), их состав — на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem, фирмы TESCAN (Чехия).

Концентрации хл *а* определяли флуориметрическим методом на приборе Trilogy фирмы Turner



Рис. 2. Распределение гранулометрического состава аэрозолей в приводном слое атмосферы по маршруту судна: *1* – 0.3–1 мкм, *2* – 1–5 мкм, *3* – >5 мкм.

(США), предварительно откалиброванным на кафедре биофизики биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Для выделения хлорофиллов фильтры GF/F помещали в 90% ацетон при температуре +4°C и выдерживали в темноте в течение 12–16 ч (UNESCO, 1994).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В гранулометрическом составе приводных аэрозолей традиционно доминировала фракция 0.3–1 мкм (рис. 2), так как мелкие частицы легче образуются при конденсации паров или в результате химических реакций, а также легче поднимаются ветром и переносятся на большие расстояния (Клювиткин, 2008; Немировская, 2017; Шевченко, 2006; Baron, Willeke, 2005; Donahue et al., 2009). Концентрации фракции аэрозолей 0.3–1 мкм в приводном слое атмосферы в зависимости от района исследования изменялись в 76 раз от 732 до 55 389 частиц/л (табл. 1). В некоторых районах, частицы размером более 5 мкм отсутствовали (рис. 2).

Разрез Африка—Антарктида пересекал фронтальные зоны Южного океана. Основным элементом крупномасштабной циркуляции вод южной полярной области является антарктическое циркумполярное течение (АЦТ), которое объединяет САФ, СФ, ПФ и ЮФ (рис. 1). Зональный поток АЦТ обеспечивает взаимосвязь и подобие режимов южных частей Атлантического, Индийского и Тихого океанов, что стало основанием для их объединения в самостоятельный объект – Южный океан (Антипов, Клепиков, 2011; Антипов и др., 2014). Эти фронты представляют собой сложную систему взаимодействующих между собой вихревых образований, областей конвергенций и дивергенций.

Полученные на разрезе данные показали, что при пересечении течения ЮСК, которое приносит теплые воды из северных районов Индийского океана с меньшей продуктивностью, происходит уменьшение, как аэрозолей, так и всех соединений в поверхностных водах (рис. 3). В акватории северной аридной части разреза существовал локальный максимум приводного аэрозоля (32648 ч/л для фракции 0.3-1 мкм). Здесь, помимо терригенной взвеси, возможен также вынос антропогенных частиц от порта Кейптаун (рис. 3а). Кроме того, при большой скорости ветра (>20 м/с) происходит сильное выдувание пены и частиц с морской поверхности, что увеличивает их общее количество в атмосфере (до 45034 ч/л). В целом на этом разрезе содержание частиц аэрозоля коррелировало со скоростью ветра: r = 0.82, n = 14.

В поверхностных водах по мере пересечения СТФ количество всех изучаемых соединений увеличивалось (табл. 2), т. к. здесь к поверхности поднимаются холодные более продуктивные субантарктические воды (Демидов и др., 2007). При этом количество взвеси, как и ранее, изменялось в противофазе с температурой (Немировская, 2013).

После пересечения САФ в распределении взвеси и ОС наблюдались максимумы в районе

		0.3—1 мкм	1—5 мкм	>5 мкм			
Акватория	n*	<u>интервал</u> средняя	интервал средняя	интервал средняя			
	201	9 г.					
Кейптаун—Антарктика	14	$\frac{3663-45034}{17841}$	$\frac{947-9826}{3370}$	$\frac{0-31}{5}$			
Вдоль Антарктики	12	$\frac{792-21519}{6182}$	$\frac{156-4977}{1117}$	$\frac{0-17}{2}$			
Антарктика–Южная Америка	4	<u>6591–15799</u> 20143	$\frac{1341 - 3681}{2622}$	$\frac{0-3}{1}$			
Побережье Южной Америки	35	$\frac{2896-34893}{8682}$	$\frac{484-7009}{2218}$	$\frac{0-34}{10}$			
Цнтральная Атлантика	11	$\frac{9867 - 33824}{23754}$	$\frac{583-4356}{2783}$	$\frac{1-78}{27}$			
Канарский апвеллинг	6	$\frac{12984-32742}{16618}$	$\frac{1040-4822}{3196}$	$\frac{5-46}{22}$			
Побережье Европы	14	$\frac{10368-55389}{28186}$	$\frac{328-6973}{2256}$	$\frac{0-50}{16}$			
Ла-Манш	1	26692	5510	42			
2015 г. (Немировская, 2017)							
Побережье Южной Америки	92	$\frac{1193-60353}{10399}$	$\frac{256-5373}{1450}$	$\frac{0-1247}{46}$			
Центральная Атлантика	56	$\frac{1865 - 34183}{18311}$	$\frac{531-5367}{2055}$	$\frac{0-167}{8}$			
Канарский апвеллинг	44	$\frac{3575-27257}{9573}$	$\frac{172-2830}{964}$	$\frac{0-39}{4}$			
Побережье Европы	50	$\frac{2315-15319}{6419}$	$\frac{84-2231}{718}$	$\frac{0-19}{2}$			
Северное и Балтийское моря, включая Ла-Манш	76	<u>3825–147067</u> <u>36613</u>	$\frac{202-4128}{1520}$	$\frac{0-609}{34}$			

Таблица 1. Содержание аэрозолей в приповерхностном слое Южного и Атлантического океанов (частицы/л)

Примечание. n^* — количество проб.

 $53^{\circ}-55^{\circ}$ ю.ш., связанные с очагом вихревых образований (рис. 36). Повышение продуктивности вод в этом районе согласуется с увеличением содержания хл *a*, концентрации которого достигали значений 0.5 мкг/л при фоновых — 0.1—0.2 мкг/л. В субантарктической климатической зоне (на южной границе САФ), постепенное охлаждение поверхностных вод сопровождалось снижением их продуктивности и уменьшением концентраций взвеси и хл *a*.

Рост концентраций всех соединений начинался по мере приближения к ПФ, с максимальными значениями в ЮФ. Здесь зарегистрировано массовое развитие флуоресцентных микроводорослей (Масленников, 2003). Процессы меандрирования основных фронтов и связанное с ними вихреобразование в зоне АЦТ порождают в поверхностном слое вод завихренность разного знака (Sokolov, Rintoul, 2009). Восходящие и нисходящие движения поверхностных вод изменяют концентрации биогенов, тем самым оказывают влияние на скорость роста фитопланктона, и в свою очередь на содержание биогенной взвеси и ОС во взвеси. Наибольшая изменчивость в их концентрациях в поверхностных водах так же, как и аэрозолей происходит в южной части разреза (рис. 3).



Рис. 3. Распределение (а) приводного аэрозоля: *1* – 0.3–1, *2* – 1–5 мкм; (б) в поверхностных водах: *1* – С_{орг}, *2* – липиды, *3* – УВ, *4* – взвесь на разрезе Африка–Антарктида. Обозначение фронтов приведено на рис. 1.

На разрезе в прибрежных районах Антарктиды к основным источникам аэрозолей относятся морские соли. поступающие из океанических вод (Василенко и др., 1985), а также специфическая антарктическая флора и микроорганизмы. Концентрации аэрозолей на этом разрезе были довольно низкими и составили в среднем для частиц 0.3-1 мкм 6182 частиц/л, а для частиц 1-5 мкм -1117 частиц/л (табл. 1). Антарктида закрыта ледовым щитом и собственных аэрозолей практически не дает (Лисицын, 1994). Ослабление к зиме меридиональных процессов уменьшает заток на ледник морского воздуха, что приводит к еще большему понижению концентраций мелких частиц (Радионов, Свешников, 1999). Количество аэрозолей возрастало в районах, где на прибрежных холмах отсутствовал снег. В частности, при приближении к ст. Беллинсгаузен количество частиц 0.3-1 мкм увеличивалось более чем в 27 раз, до 21519 ч/л (рис. 4а). В результате значение стандартного отклонения для этих частиц в аэрозолях $(\sigma = 5767)$, составило 83% от средней величины. На этом разрезе связь концентраций аэрозоля и скорости ветра была значительно слабее (r = 0.34, n = 12), так как существует локальный перенос аэрозолей при отсутствии снега на прибрежных холмах и в районе оазисов (Diaz et al., 2018; Nemirovskaya, Shevchenko, 2020).

ратура играет ключевую роль в их переносе на большие расстояния (Na et al., 2020). В высоких широтах вещества, попадающие на подстилающую поверхность с аэрозолями из атмосферы, могут оставаться в снежно-ледяном покрове в течение многих лет (Голобокова и др., 2016). Поэтому снежно-ледяной покров Антарктиды представляет планшет для сбора атмосферных осадков за длительный период времени. В частности, необычное распределение взвеси и ОС было обнаружено в снежно-ледяном покрове оз. Китеж на станции Беллинсгаузен (Nemirovskaya, Shevchenko, 2020). Снег содержал много взвешенных веществ минерального происхождения из-за выветривания незащищенных снегом почв.

Многолетний мониторинг аэрозолей на полу-

острове Файлдс в Антарктиде показал, что темпе-

В поверхностных водах в начале разреза резко снижались концентрации всех изучаемых соединений; затем их рост наблюдался среди битого льда (рис. 4б). При подходе к берегам Антарктиды часто происходит понижение температуры, вызванное стоковыми ветрами, которые дуют почти с постоянной скоростью с материка в сторону океана (Антипов и др., 2014; Масленников, 2003). Ветровое воздействие приводит к сгону поверхностной воды от кромки припайного льда в открытое море и подъему глубинных водных масс



Рис. 4. Распределение (а) – приводного аэрозоля: 1 - 0.3 - 1, 2 - 1 - 5, 3 > 5 мкм; (б) – в поверхностных водах: 4 -взвесь (×10⁻¹), $5 - C_{opr}$, 6 -хлорофилла a (×100), 7 -УВ. М – ст. Молодежная, Н – ст. Новолазаревская, Б – ст. Беллинсгаузен, N – номера станций.

Таблица 2.	. Содержание органических соединений (мкг/л) и в	веси (мг/л) на разрезах в поверхностных водах Ат-
лантическо	кого и Южного океанов	

		п	С _{орг}	Липиды	УВ	Хл а	Взвесь	
Дата	Район		интервал					
					средняя			
			2019 г.					
20-27.03	Африка–Антарктида	20	39-315	2-132	1-70	0.13-1.71	0.087-0.736	
			80	65	35	0.42	0.267	
31.03-1.05	Вдоль Антарктиды	25	15-156	18-121	4-33	0.27-0.51	0.075-0.736	
			46	42	19	0.128	0.184	
1-27.05	Антарктида–Ла-Манш	62	31-130	14-106	7-71	0.06-1.02	0.022-1.548	
	_		83	43	23	0.38	0.230	
2015 г. (Немировская, 2017)								
27-30.03	П. Ушуайя–зал. Эль-Ринкон	11	45-171	21-44	15-33	0.24-1.03	0.19-0.45	
			96	35	19	0.38	0.28	
34.03-3.04	Зал. Эль-Ринкон	8	83-258	27-53	5-15	0.30-2.48	0.26-9.46	
			116	39	9	0.868	4.56	
4.04.	404 Влияние р. Ла-Плата		64–100	21-39	3-28	0.02-0.40	0.06-0.14	
	T		86	27	11	0.07	0.09	
5-16.04	Устье р. Ла-Плата–экватор	33	16-64	12-47	3-28	0.02-0.16	0.06-0.14	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		26	17	10	0.06	0.09	
17-26.04	Экватор-пролив Ла-Мании	18	39-69	13-31	5-25	0.03-0.19	0.07-0.26	
1. 2010 1			47	23	14	0.10	0.12	
1-3.05	Пролив Ла-Мании	7	31–362	8-168	5-100	0.30-1.30	0.18-4.40	
1 5.05		,	157	67	37	0.57	1.35	
3-6.05	Северное. Балтийское моря	11	72-313	26–54	7-32	0.28-2.80	0.22-1.07	
	т.,,ри		161	36	19	0.92	0.54	

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

998



Рис. 5. Распределение на разрезе от Антарктиды до Ла-Манша (а) приводного аэрозоля: 1 - 0.3 - 1, 2 - 1 - 5, 3 > 5 мкм; (б) в поверхностных водах: 1 - УВ, 2 -липиды, 3 -взвесь, $4 - C_{\text{орг}}$.

богатых биогенными элементами. Но из-за быстрого обмена вод, фитопланктонное сообщество не успевает развиться, что приводит к низким значениям концентраций взвеси, C_{opr} и хл *а*, средние величины которых составили 0.184 мг/л, 46 и 0.128 мкг/л соответственно (табл. 2).

Локальная изменчивость взвеси и ОС вызвана не только гидрологическими факторами, но и состоянием ледяного покрова. Концентрации УВ в поверхностных водах у берегов Антарктиды в 2019 г. изменялись в интервале 4—33 мкг/л (в среднем 19 мкг/л, n = 25, табл. 2). Их величины были довольно постоянными, так как значение стандартного отклонения ($\sigma = 7$) составила 35% от средней величины. Содержание УВ коррелировало с концентрацией липидов (r = 0.65), но в меньшей степени с другими компонентами (r = 0.07-0.23).

Взвешенное вещество в районе станции Беллинсгаузен состояло из угловатых минеральных частиц (~10%, остроконечные куски размером 20–45 мкм). Количество глинистых частиц не превышало 3%, а в остальной части пробы доминировали скелеты диатомовых водорослей. Взвесь в районе сезонной ст. Молодежная также состояла в основном из биогенных частиц (диатомовых водорослей размером 10–20 мкм).

На разрезе от Антарктиды при движении судна на север количество аэрозолей неравномерно увеличивалось, достигая максимального значения для фракции 0.3-1 мкм 34893 частиц/л в море Уэдделла, при максимальной скорости ветра 20.6 м/с (рис. 5, ст. 56). Повышенные концентрации аэрозолей на участке от Антарктиды до Южной Америки связаны с их потоками из Патагонии, которая является центром континентального образования воздуха умеренных широт – южно-атлантического антициклона (Cabos et al., 2017). Здесь распространены два типа циркуляции эоловых потоков: экваториальный - с мощной конвекцией воздушных масс, где происходит сближение пассатов, и субэкваториальный - с сезонными изменениями экваториальных и тропических воздушных масс (муссонный тип) (Diaz et al., 2018).

В районе побережья Южной Америки количество аэрозолей возрастало в заливе Ла-Плата (порт Монтевидео), где повышенное их содержание (11914 ч/л) определено при скорости ветра всего 1.8 м/с. Однако максимальная концентрация аэрозолей в этой области (13045 ч/л) установлена при скорости ветра 9.4 м/с, т.е. ветер оказывает влияние на их распределение.

С удалением от материка в Атлантическом океане количество аэрозолей неравномерно снижалось, изменяясь в диапазоне 2655—10094 ч/л. Минимальная их концентрация была установлена на ст. 83 при скорости ветра всего 4.8 м/с (рис. 5а).

Смена направления ветра также вызывало изменение аэрозолей в атмосфере. В частности на станциях 84 и 85 при смене направления ветра с 135° до 38° при практически равной его скорости (9–10 м/с) количество аэрозолей изменялось почти в 2 раза, от 3289 до 8686 частиц/л.

В области 17°-19° с.ш., находящейся под влиянием потоков из африканских пустынь (станции 100-102), количество аэрозолей 0.3-1 мкм превышало 30000 частиц/л. Для центральной части Атлантики трансокеанский перенос имеет четкую сезонность (Лисицын и др., 2016). В зимневесенний период потоки аэрозолей продвигаются на юг с максимумом в районе Французской Гвианы (Goudie, 2001). Низкоширотные пустыни Африки и Азии, так называемый "пылевой пояс". являются основными источниками аэрозолей (Немировская, Титова, 2019; Сакерин и др., 2017; Mitra, Sharma, 2002). Этот пояс включает Сахару, засушливые и полузасушливые районы Аравии и Центральной Азии, а также пустыню Такла-Макан и Гоби в Восточной Азии.

Во время сильных пыльных бурь сахарская пыль пересекает Атлантику и достигает американского побережья (Клювиткин, 2008). В 2019 г. эта область переноса аэрозолей располагалась севернее по сравнению с 2015 г. − 11°−15° с.ш. При этом средние концентрации для фракции 0.3-1 мкм оказались близкими: в 2015 г. – 22889 ч/л, а в 2019 г. – 22755 ч/л, поскольку обе экспедиции проходили весной, когда вынос эолового материала из засушливых регионов был относительно низким (Сакерин и др., 2017). Наши исследования, проведенные в марте 2017 г., установили более высокие концентрации аэрозолей в Аденском заливе (до 112532 частиц/л) и в Красном море (до 259416 частиц/л) из-за близости к источникам эолового материала (Немировская, Титова, 2019).

В районе европейского побережья потоки аэрозолей возрастали под влиянием антропогенных поступлений из индустриальных европейских областей (рис. 4а). В проливе Ла-Манш их содержание было ниже (26692 частиц/л), возможно из-за прошедшего дождя. В 2015 г. после дождя содержание аэрозолей в проливе Ла-Манш было еще ниже —3466 частиц/л (Немировская, 2017). Затем их количество начало расти, наиболее резко (в 5 раз) в узком участке пролива Па-де-Кале, где достигло 111239 частиц/л — максимальной концентрации аэрозолей на всем разрезе в этот период.

В поверхностных водах концентрации изучаемых соединений изменялись в основном синхронно (рис. 5б). На разрезе через пролив Дрейка в западную часть моря Скоша в юго-западной Атлантике судно пересекло основные антарктические течения и фронты Южного океана: (Jacobs, 1991; Orsi et al., 1995), что привело к изменчивости всех соединений.

Наиболее значительный рост концентраций происходил в районе п. Монтевидео в устье р. Ла-Плата: для взвеси от 0.23 до 1.3 мг/л (в 5.2 раза, рис. 5б). Содержание других соединений также оказалось высоким: С_{орг} во взвеси достигло 325 мкг/л, а липидов и УВ – до 90 и 48 мкг/л соответственно.

Ранее (Немировская, 2017) резкое увеличение содержания всех изучаемых соединений (особенно взвеси – до 9.46 мг/л и хл *a* – до 2.481 мкг/л) было установлено в устьевой области р. Рио-Колорадо в заливе Эль-Ринкон (табл. 2). Здесь изменение концентраций УВ в пересчете на взвесь (1.5 мкг/мг) было значительно ниже, чем в заливе Ла-Плата – 37 мкг/мг взвеси. Последнее, обусловлено тем, что в устье р. Ла-Плата расположено два больших мегаполиса: Буэнос-Айрес, с населением 14 миллионов человек и Монтевидео – с 2 миллионами человек. В этих агломерациях сосредоточена основная часть промышленности Аргентины и Уругвая (Colombo et al., 2011). Изменение концентраций изучаемых соединений происходило в зависимости от ветровых условий, величины речного стока и поступления УВ от судоходства. Поэтому в плюме поверхностных вод р. Ла-Плата наблюдался также наиболее значительный рост устойчивых органических загрязнений в Южной Атлантике (Lohman, Belkin, 2014).

Севернее на распределение изучаемых соединений влияют фронтальные зоны Бразильского и Фолклендского течений, способствующих образованию биогенной взвеси (Политова и др., 2015). В тропических олиготрофных водах Атлантики содержание взвеси (0.05–0.08 мг/л) и С_{орг} (45–90 мкг/л) так же, как и других соединений мало менялось.

Судно прошло значительно восточнее устьевой области Амазонки, поэтому влияние этой реки не установлено. Тем не менее, как было показано ранее, часть осадочного материала этой реки по системе подводных каньонов на континентальном склоне распространяется до глубин 5 км вплоть до Срединно-Атлантического хребта, хотя основная масса осаждается на шельфе (Монин, Гордеев, 1988).

В области влияния аридных потоков из африканских пустынь в поверхностных водах в большей степени увеличивается содержание взвеси (до 0.61 мг/л), а концентрации липидов и УВ оставались на фоновом уровне, соответственно 16 и 8 мкг/л (рис. 56).

Севернее 38° с.ш. в области Канарского апвеллинга содержание взвеси вновь возрастало. На



Рис. 6. Состав поверхностной взвеси при входе в пролив Ла-Манш: спектр 1 – доломит, спектр 2 – кальцит, спектр 3 – альбит; спектр 4 – кварц и полевой шпат.

шельфе Западной Европы в поверхностных водах произошло хаотичное увеличение содержания всех изучаемых соединений, особенно при приближении к проливу Ла-Манш (рис. 5б). Циркумконтинентальная зональность приводит к доминированию терригенной составляющей во взвеси прибрежных вод. Взвесь в проливе Ла-Манш представлена в основном различными минеральными частицами: доломитами, кальцитами, альбитами, кварцем и полевыми шпатами, в меньшей степени встречаются частицы детрита и диатомовые водоросли. Сферы сгорания и частицы сажи не обнаружены (рис. 6).

В этом районе наблюдался максимальный рост содержания УВ (до 70 мкг/л, до 214 мкг/мг взвеси), вызванный, скорее всего, нефтяным за-грязнением. Это подтверждает и состав алканов, который был наиболее близок к нефтяному (Немировская, Титова, 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Маршрут судна в марте—июне 2019 г. Африка— Антарктида—Южная Америка—Ла-Манш пересекал различные климатические зоны с различными гидрометеорологическими и геохимическими условиями. При доминировании в аэрозолях

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

фракции 0.3–1 мкм, средние их концентрации возрастали в последовательности: прибрежные районы Антарктиды (6182, $\sigma = 5767$) < побережье Южной Америки (8682, $\sigma = 5176$) < Канарский апвеллинг (16618, $\sigma = 3697$) < от Антарктиды к Южной Америке (17048, $\sigma = 10805$) \approx от Южной Африки до Антарктиды 17841, $\sigma = 13251$) < центральная часть Атлантики (23754, $\sigma = 6842$) < прибрежный район Европы (28186, $\sigma = 11363$).

На разрезе Африка—Антарктида на формирование приводного аэрозоля оказывает влияние зональный поток из поверхностных вод в атмосферу (антарктическое циркумполярное течение и его фронтальные зоны). Поэтому содержание частиц аэрозоля на этом разрезе коррелировало со скоростью ветра, выдувающего их с морской поверхности: r = 0.82, n = 14. Наибольшая изменчивость в концентрациях аэрозолей и изучаемых компонентов в поверхностных водах происходит в южной части разреза.

На разрезе в прибрежных районах Антарктиды из-за ледового покрова на континенте и преобладающего направления ветра с материка в океан установлено минимальное количество аэрозолей в приводном слое атмосферы. Связь концентраций аэрозоля со скоростью ветра была значительно слабее (r = 0.34, n = 12), так как существует локальный перенос аэрозолей при отсутствии снега на прибрежных холмах. Поэтому наблюдалось резкое увеличение аэрозолей в отдельных районах, что обуславливает максимальную их дисперсию на этом разрезе ($\sigma = 5767, 83\%$ от средней). В поверхностных водах локальная изменчивость всех соединений обусловлена не только гидрологическими факторами, но и состоянием ледового покрова. Поступление эолового материала с континента (в частности аэрозолей в акватории ст. Беллинсгаузен), сопровождалось увеличением содержания взвеси, липидов и УВ в поверхностных водах.

На разрезе от Антарктиды до пролива Ла-Манш повышенные концентрации аэрозолей у побережья Южной Америки (для фракции 0.3–1 мкм 34893 частиц/л) обусловлены потоками из Патагонии (южно-атлантический антициклон). В поверхностных водах этого района на распределение взвеси и ОС оказывает влияние геохимический барьер р. Ла-Плата — океан. Здесь изменение концентраций изучаемых соединений происходило в зависимости от величины речного стока и ветровых сгонов и нагонов, для взвеси — от 0.23 до 1.3 мг/л, а для УВ — от 7 до 48 мкг/л (до 37 мкг/мг взвеси).

С удалением от Южной Америки в Атлантическом океане количество аэрозолей неравномерно снижалось в зависимости от направления ветра. Повышение аэрозолей в области $17^{\circ}-19^{\circ}$ с.ш., находящейся под влиянием потоков из африканских пустынь (до 30000 частиц/л) вызывало рост содержания в поверхностных водах взвеси (до 0.61 мг/л), но из-за ее минерального состава количество ОС не увеличивалось.

На шельфе Западной Европы потоки аэрозолей возрастали под влиянием антропогенных поступлений из индустриальных европейских областей, а также от сжигания судового топлива. В поверхностных водах происходило хаотичное изменение концентраций взвеси и ОС, а в их составе рост содержания УВ.

Автор благодарит А.М. Титову и Н.В. Козину за отбор проб, А.А. Храмцову за помощь в проведении анализов и графической обработки результатов.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № FMWE-2021-0016), участие в экспедиции за счет средств РАЭ, обобщение результатов и подготовка к публикации — при поддержке РНФ (проект 19-17-00234П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антипов Н.Н., Данилов А.И., Клепиков А.В. (2014) Исследования Южного океана по научным программам ААНИИ: от программы "Полэкс-Юг". *Проблемы Арктики и Антарктики*. 1(99), 65-85. Антипов Н.Н., Клепиков А.В. (2011) Термическая структура верхнего слоя океана между Африкой и Антарктидой по данным океанографических работ ААНИИ 2004—2010 гг. Вклад России в Международный полярный год 2007/08. Океанография и морской лед. (Под ред. Фролова И.Е.). М.: Paulsen, 280-290.

Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. (1985) Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 184 с.

Голобокова Л.П., Полькин В.В., Онищук Н.А., Хуриганова О.И., Тихомиров А.Б., Терпугова С.А., Полькин В.В., Турчинович Ю.С., Радионов В.Ф (2016). Химический состав аэрозоля в приземном слое прибрежной зоны Восточной Антарктиды. *Лёд и Снег.* **56**(2), 177-188.

Демидов А.Б., Ведерников В.И., Шеберстов С.В. (2007) Пространственно-временная изменчивость хлорофилла "а" в атлантическом и индийском секторах Южного океана в феврале—апреле 2000 г. по спутниковым и экспедиционным данным. *Океанология*. 47(4), 546-558.

Ивлев Л.С. (1982) Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: ЛГУ, 368 с.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям (2019). Ежегодник 2018. (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 190 с.

Клювиткин А.А. (2008) Атмосферные аэрозоли и осадконакопление в аридных зонах Атлантического океана. *ДАН*. **421**(1), 111-115.

Лисицын А.П. (1994). Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994, 448 с.

Лисицын А.П. (2014). Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли. *Мировой океан Т.2.* М.: Научн. мир, 331-571.

Лисицын А.П., Клювинкин А.А., Буренков В.И., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Новигатский А.Н., Клювиткина Т.С. (2016) Распределение и состав взвешенных веществ в Атлантическом океане: прямые измерения и спутниковые данные. ДАН. **466**, 221-224.

Масленников В.В. (2003) Климатические колебания и морская экосистема Антарктики. М.: ВНИРО, 295 с.

Монин А.С., Гордеев В.В. (1988). *Амазонка*. М.: Наука, 216 с.

Немировская И.А. (2013) *Нефть в океане* (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 432 с.

Немировская И.А. (2017) Осадочное вещество и органические соединения в аэрозолях и в поверхностных водах на трансатлантическом разрезе. *Геохимия*. (4), 344-357.

Nemirovskaya I.A. (2017) Sedimentary Matter and Organic Compounds in the Aerosols and Surface Waters along the Transatlantic Section. *Geochem. Int.* **55**(4), 367-379.

Немировская И.А., Титова А.М. (2019) Особенности распределения взвешенного вещества на геохимическом барьере вода—атмосфера на трансокеанских разрезах *Океанология*. **59**(4), 558-568.

Политова Н.В., Артемьев В.А., Зернова В.В. (2015) Распределение и состав взвеси на меридиональном разрезе в Западной Атлантике *Океанология*. **55**(6), 984-993. Радионов В.Ф., Свешников А.М. (1999) Параметры микроструктуры аэрозольных частиц на побережье восточной Антарктиды. Информационный бюллетень Российской Антарктической экспедиции. СПб.: Гидрометеоиздат, (119), 64-72.

Сакерин С.М., Голобокова Л.П., Кабанов Д.М., Полькин В.В., Турчинович Ю.С., Ходжер Т.В., Хуриганова О.И. (2017). Пространственно-временная изменчивость характеристик аэрозоля на маршруте Индо-Атлантической экспедиции НИС "Академик Николай Страхов". Оптика атмосферы и океана. **30**(1) 42-52.

Федоров К.Н. Физическая природа и структура океанических фронтов. Л.: Гидрометеоиздат. 1983. 296 с.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). *Ch. 4 Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic.* Oslo: AMAP, 87 p.

Baron P. A., Willeke K. (2005) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications.* Hoboken: Wiley, 1160 p.

Cabos W., Sein D. Pinto V., Fink J. G., Koldunov A. H., Alvarez N. V., Izquierdo F., Keenlyside A., Jacob N., (2017) The South Atlantic Anticyclone as a key player for the representation of the tropical Atlantic climate in coupled climate models. *Climate Dynamics.* **48**, 4051-4069.

Colombo J.C., Cappelletti N., Williamson M., Migoya M.C., Speransza E., Sereficano J., Muir D. (2011). Risk ranking of multiplae-POPs in detrivorous fish from the Riode la Plata. *Chemosphere.* **83**(6), 882-889.

Diaz M.A., Adams B.J., Welch K.A., Welch S.A., Opiyo S.O., Khan A.L. (2018). Aeolian material transport and its role in landscape connectivity in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. J. Geoph. Res. 123, 3323-3337.

Donahue N.M., Robinson A.L., Trump E.R. (2014). Volatility and aging of atmospheric organic aerosol. *Current Chemistry*. **339**, 97-143.

Goudie A.S., Middleton N.J. (2001). Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews.* **56**, 179-204.

Jacobs S.S. (1991) On the nature and significance of the Antarctic Slope Front. *Mar. Chem.*, **35**(1), 9-24.

Lohmann R., Belkin I.M. (2014). Organic pollutions and ocean fronts across the Atlantic ocean: A review. *Progr. Oceanog.* **128**, 172-184.

Mitra A.P., Sharma C. (2002) Indian aerosols: present status. *Chemosphere*. **49**, 1175-1190.

Na G., Gao Y., Li R.H., Gao Ye. J., Zhang Z. (2020) Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and soil from 2013 to 2019 in the Fildes Peninsula, Antarctica. *Mar. Pol. Bul.* **156**, 111-173.

Nemirovskaya I.A., Shevchenko V.P. (2020). Organic Compounds and Suspended Particulate Matter in Snow of High Latitude Areas (Arctic and Antarctic). *Atmosphere*. **928**(11), 1-23.

Orsi A., Whitworth H.I., Nowlin W.D. Jr. (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Res., Part I.* **42**, 641-673.

Sokolov, S., Rintoul S.R. (2009). Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: Mean circumpolar paths, *J. Geophys. Res.* **114**, 1-15.

UNESCO (1994). Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) core measurements, *IOC/SCOR manual and guides*. Paris: UNESCO Publ. (29), 128-134.

ДЕПОНИРОВАННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД МЕЛКОВОДНЫХ БУХТ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2022 г. П. Я. Тищенко^{а,} *, Е. М. Шкирникова^а, В. А. Горячев^а, А. А. Рюмина^а, С. Г. Сагалаев^а, П. П. Тищенко^а, О. А. Уланова^а, Е. Ю. Тибенко^а

^а Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия *e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г. После доработки 22.12.2021 г. Принята к публикации 26.12.2021 г.

В период 2014—2020 гг. в бухтах залива Петра Великого (Японское море) рассчитан депонированный углерод (C_{dep}) в толще осадка в 1 м. В отсутствии лугов зостеры морской (3М) для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, C_{dep} составил 140, 99 и 55 гС/га, соответственно. Присутствие 3М существенно повышает эту величину: 180 и 126 гС/га для бухт Воевода и Новгородская, соответственно. Используя измерения радиоактивности техногенного изотопа ¹³⁷Сs оценена скорость накопления C_{dep} в исследуемых бассейнах без лугов 3М: 17, 69, 98 гС/(м² год) в зал. Угловой, б. Новгородская и б. Воевода, соответственно, а также 101 и 144 гС/(м² год) в бухтах Новгородская и Воевода, в местах покрытых лугами 3М. Используя результаты измерений концентрации хлорофилла *а* в донных осадках исследуемых бассейнов в период 2018–2020 гг, оценены коэффициенты биотурбации (62.7–5.3 см²/сут) и кажущиеся константы деградации C_{opr} (0.003–0.068 сут⁻¹). Максимальные скорости деградации C_{dep} соответствуют верхним горизонтата: 550, 115, 24 и 11 гС/(м² год), соответственно, б. Воевода с лугами 3М, б. Воевода в отсутствии 3М, зал. Угловой, б. Новгородская в отсутствии 3М. Установлено, что луга 3М обеспечивают максимальную концентрацию трудно-разлагаемого органического вещества ($C_{opr} = 1.9\%$ в донных осадках б. Воевода).

Ключевые слова: депонированный углерод, донные осадки, зостера морская, залив Петра Великого **DOI:** 10.31857/S0016752522100119

введение

Важнейшим биогеохимическим процессом в океане является работа "биологического насоса", суть которого сводится к аккумуляции энергии Солнца в форме органического вещества (ОВ) посредством фотосинтеза в клетках фитопланктона, макроводорослей, морских трав и перенос его в придонные слои (De La Rocha, Passow, 2008). В этом процессе неорганическая форма углерода (СО₂) извлекается из водной среды и превращается в органическую форму. Для глубоководных бассейнов (более 1000 м) 90% общей биомассы органического вещества, синтезированной в эвфотическом слое, подвергается аэробному окислению, и лишь небольшая его доля достигает дна. где происходит захоронение. Для шельфовых вод ситуация противоположная: 80-90% синтезированного в фотическом слое ОВ достигает дна и обогащает собой осадки (Emerson, Hedges, 2003). Предполагается, что захороненноеый автотрофный органический углерод в донных осадках, известный как "голубой углерод" (ГУ), представляет собой изъятый из атмосферы углекислый газ (Duarte et al., 2010; Duarte et al., 2013; Blue Carbon, 2009). Очевидно, что доля захороненного автотрофного органического углерода будет тем больше, чем меньше глубина бассейна (Serrano et al., 2014). Кроме того, были выделены три наиболее продуктивные экосистемы на шельфе: мангровые леса, солевые марши и морские травы. Именно этим экосистемам было уделено особое внимание (Blue Carbon, 2009) и разработана методика количественной оценки ГУ на морском шельфе (Fourgurean et al., 2014). Предложенная методика, в отношении морских трав, сводится к оценке депонированного органического углерода (С_{dep}) - количество тонн углерода, содержащегося на площади в 1 га, в слое донных отложений равном 1 м.

Высокопродуктивные луга морских трав мелководных бассейнов залива Петра Великого представлены, главным образом, зостерой морской (Zostera Marina L.) – ЗМ (Паймеева, 1984). Целью работы являются количественные оценки С_{dep} в трех мелководных бассейнах – бухты Вое-



Рис. 1. Географическое положение изучаемого района: а – залив Посьета; б – Амурский залив; в – Уссурийский залив. I – бухта Воевода; II – бухта Новгородская; III – залив Угловой.

вода, Новгородская и залив Угловой, скорости его аккумуляции и скорости кажущейся деградации. В этой работе использовались геохимические данные, полученные в период с 2014 по 2020 годы, которые включали в себя анализ проб донных осадков на содержание органического углерода (С_{орг}), концентрацию хлорофилла *а*, влажность и измерения радиоактивности техногенного радионуклида ¹³⁷Cs.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бухта Воевода и залив Угловой являются мелководными бассейнами второго порядка Амурского залива, а бухта Новгородская – бассейн второго порядка залива Посьета (рис. 1). Плошаль исследуемых бассейнов равна 4. 31 и 42 км² для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, соответственно. Глубины большей части акваторий бухт менее 5 м. Бухты Воевода и Новгородская частично покрыты зарослями ЗМ. В заливе Угловой в 80-е годы прошлого века присутствовали луга ЗМ (Раков, 2010), в настоящее время они исчезли (Тищенко и др., 2021). Основной тип грунта в исследуемых бассейнах - мелкоаливритовый ил, местами песок и ракушечник. Доминирующий цвет ила был черный, темно-серый и серый в б. Воевода, Новгородская и заливе

Угловой, соответственно. Щелочность поровых вод исследуемых илов увеличивается с глубиной керна, а pH уменьшается (Тищенко и др., 2020). На все бассейны оказывается сильное антропогенное воздействие. Бухты являются местом развития марикультур (выращивание мидий, гребешка, трепанга) (Барабанщиков и др., 2018; Гаврилова, Кондратьева, 2018), а залив Угловой подвергается сбросу коммунальных стоков (Тищенко и др., 2021). Краткое географическое описание исследуемых бассейнов дано в Лоции (1996), а более подробное можно найти в работах (Вышкварцев, Пешеходько, 1982; Блиновская, 2001; Барабанщиков и др., 2018; Тищенко и др., 2021).

Для каждого из бассейнов, отбор донных осадков осуществляли прямоточной геологической трубкой (1 м) в двух местах — в зарослях травы и в ее отсутствии (для бухт). Точные координаты геохимических станций, дата отбора кернов, глубина места и длина керна приведены в табл. 1.

На всех станциях перед взятием керна проводили гидрологическое зондирование толщи воды, осуществлялся отбор проб воды с поверхностного и придонного горизонтов на гидрохимические параметры, а также проводилось подводное фотографирование дна. После взятия керна, трубку с керном помещали в теплоизоляционный тубус и доставляли в лабораторию, где

Бассейн	№ ст.	Дата	Широта	Долгота	<i>h</i> , см	<i>Н</i> , м	Зостера
Воевода	1	25/02/2014	42.9996°	131.7943°	55	4.1	Да
Воевода	2	28/05/2014	42.9996°	131.7943°	65	4.3	Да
Воевода	3	03/07/2014	42.9996°	131.7943°	75	4.2	Да
Воевода	4	02/10/2014	42.9996°	131.7943°	75	4.1	Да
Воевода	5	08/02/2018	43.0014°	131.7953°	55	2.2	Да
Воевода	6	16/09/2019	43.0072°	131.7858°	68	4.6	Да
Воевода	7	18/09/2019	42.9980°	131.7926°	73	5.5	Нет
Угловой	8	31/01/2018	43.3170°	132.0515°	78	0.8	Нет
Угловой	9	14/02/2018	43.3135°	132.0264°	86	1.3	Нет
Угловой	10	07/10/2019	43.3124°	132.0150°	80	1.7	Нет
Угловой	11	09/10/2019	43.2437°	131.9775°	86	2.0	Нет
Угловой	12	31/10/2020	43.2819°	132.0360°	84	3.3	Нет
Новгородская	13	25/09/2019	42.6554°	130.8721°	83	5.4	Нет
Новгородская	14	30/09/2019	42.6355°	130.9222°	87	4.4	Да
Новгородская	15	19/10/2020	42.6540°	130.8209°	78	8.0	Нет

Таблица 1. Дата, координаты, длина керна – h, см, глубина места – H, м, и наличие травы в местах отбора кернов

керн фотографировали, измеряли pH на разных горизонтах, с интервалом 10 см. После этого осадок каждого горизонта отбирали на измерение плотности, влажности и для получения поровой воды в пресс-форме.

Химический анализ поровой воды проводили сразу после ее получения. С_{орг} в твердой фазе осадков был измерен на анализаторе TOC-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM_5000A производства Shimadzu (Япония). Калибровку прибора проводили с помощью стандартов СДО-3 "известковый ил", ГСО 1758-80, точность оценивали из параллельных измерений, она составляла ±3%. Результат дан как процентное содержание углерода в сухом осадке.

Содержание в пробах грунта хлорофилла а и феофитина измеряли спектрофотометрическим методом, используя вместо объема профильтрованной воды массу сухого грунта в анализируемой сырой навеске (Марьяш и др., 2015). Концентрацию хлорофилла а в сыром грунте определяли с учетом его влажности и объемной массы. Пробы грунта экстрагировали в 10 мл 90% раствора ацетона и помещали в холодильник. Через сутки на спектрофотометре фирмы Shimadzu, модель PC 3600, проводили измерение оптической плотности в экстракте. Перед измерением феофитина экстракт предварительно подкисляли 2-3 каплями приготовленного раствора соляной кислоты в ацетоне. Концентрации хлорофилла а и феофитина рассчитывались по известным формулам (Jeffrey, Humphrey, 1975).

Влажность проб определяли взвешиванием осадка (около 1 г.) до высушивания и после высушивания при температуре 100–105°С в течение 1–2 сут до постоянного веса, точность 2%. По-

скольку депонированный углерод рассчитывается на площадь осадка с естественной влажностью (Fourqurean et al., 2014), то определяли плотность, d_d , сухого грунта в объеме осадка естественной влажности. Величину d_d рассчитывали по соотношению:

$$d_d = d_w (1 - W/100). \tag{1}$$

Здесь W – влажность осадка в %; d_w – плотность влажного осадка.

В соответствии с требованиями унификации данных (Fourqurean et al., 2014), профили C_{opr} каждой колонки экстраполировали до глубины керна 1 м. Полученные профили были сгруппированы на пять групп: б. Воевода – 2 группы, б. Новгородская – 2 группы – наличие/отсутствие лугов ЗМ и зал. Угловой – 1 группа – ЗМ отсутствует. Для каждой группы были получены средние значения C_{opr} на каждом горизонте. Расчет C_{dep} в слое осадка толщиной в 1 м проводили по формуле:

$$C_{dep}, \ TC/ha = 10d_d \sum_{i=1}^{i=10} C_i.$$
 (2)

Здесь C_{dep} — захороненный органический углерод, выраженный в тоннах на площадь в 1 гектар; C_i — содержание органического углерода в 1 г сухого осадка *i*-того слоя, гС/г; d_d — средняя плотность осадка, рассчитанная по уравнению (1) с размерностью, г/см³; 10 — толщина слоя "*i*", в нашем случае 10 см.

Скорость аккумуляции C_{dep} ($R_{C_{dep}}$) устанавливалась из произведения величины C_{dep} на скорость осадконакопления (R_S — rate of sedimentation) отнесенной к общей толщине слоя осадка, L:

$$R_{\rm C_{\rm dep}} = R_{\rm S} {\rm C_{\rm dep}} / L.$$
⁽³⁾

Скорость осадконакопления в пробах донных осадков была оценена из измерений активности техногенного радионуклида ¹³⁷Сs по глубине керна, максимальная активность соответствует времени наиболее интенсивных испытаний ядерного оружия, 1963 г. (Купцов, 1986; Tsabaris et al., 2012; Русаков и др., 2019). Измерение активности ¹³⁷Сѕ в образцах донных осадков выполнены на гамма-спектрометре с детектором из сверхчистого германия GEM150 (диаметр кристалла 88.5 мм, высота 99.8 мм), с цифровым многоканальным анализатором DSPEC јг 2.0 (ORTEC, США). Энергетическое разрешение детектора на линии 1332 кэВ 1.9 кэВ. Для снижения фона детектор размещен в защите из свинца с толщиной стенок и крышки 10 см. Внутренние стенки покрыты слоем меди толщиной 1 мм. Интегральная скорость счета фона детектора в защите 6.6 имп/с в области энергий 50-2990 кэВ. Навески сухих растертых проб, около 30 г в полипропиленовых емкостях, диаметром 57 мм размещались на капсуле детектора. В такой геометрии за время измерения 1000 мин минимальная детектируемая активность ¹³⁷Сs (МДА) – 0.0076 Бк.

Расчет кажущейся константы скорости деградации ОВ включает в себя два этапа применения уравнения, предложенного в работе (Sun et al., 1991):

$$C = (C_{\rm o} - C_{\rm o}) \exp\left(-x \sqrt{k_d^{Chl} / D_B}\right) + C_{\rm o}.$$
 (4)

На первом этапе, используется профиль концентрации хлорофилла а в осадке. В этом случае в уравнении (4), C, C_0, C_{∞} – концентрация хлорофилла а на заданном горизонте, на поверхности и при "бесконечной" глубине осадка, соответственно; k_d^{Chl} – кинетическая константа скорости разложения молекулы хлорофилла а, соответствующая реакции первого порядка (Sun et al., 1991); D_{R} – коэффициент биотурбации; x – вертикальная координата в осадке. Из соотношения (4) следует, что угол наклона для зависимости $\ln(C - C_{\infty})$ от (-*x*) равен $\sqrt{k_d^{Chl}/D_B}$. Приняв значение $k_d^{Chl} = 0.03$ день⁻¹ (Sun et al., 1991) и $C_{\infty} = 0$, определяли коэффициент биотурбации, D_R. На втором этапе, по уравнению (4) устанавливали кажущиеся константы скорости деградации ОВ (k_d^C) , в этом случае были использованы, найденные коэффициенты биотурбации и профили Соог. Количественную оценку скорости кажущейся де-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

градации OB в толще осадка L_i проводили с использованием соотношения (Sun et al., 1991):

$$D_{C}^{i} = 365d_{d}k_{d}^{C}(C_{i} - C_{\infty})L_{i}.$$
 (5)

Здесь D_C^i — скорость кажущейся деградации органического углерода, гС/(м² год) на заданном горизонте "*i*"; C_i , C_{∞} — процентное содержание органического углерода на заданном горизонте "*i*" и на "бесконечной" глубине осадка, соответственно. Нами используется термин "кажущаяся" деградация и "кажущаяся" константа деградации, т.к. мы предполагаем, что в уменьшении С_{орг} в верхних горизонтах донных осадков принимают участие не только бактерии, но и фитофаги инфауны, использующие ОВ для накопления собственной биомассы. Отделить два разных процесса трудно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Осредненные вертикальные профили Сорг, % в сухом осадке в бухтах Воевода, Новгородская и заливе Угловой представлены на рис. 2а. Области экстраполяций отмечены пунктирной линией. Из рисунка следует, что С_{орг} выше в донных осадках, покрытых лугами ЗМ. В донных осадках свободных от ЗМ, в пределах верхних 40 см происходит уменьшение Сорг, далее содержание органического углерода с глубиной не меняется для всех исследуемых бассейнов. Концентрации Сорг в бухтах Воевода и Новгородская в нижнем слое осадков примерно в 1.5 раз выше в сравнении с заливом Угловой. Более резкое уменьшение Сорг наблюдается в верхних горизонтах для осадков, покрытых ЗМ, что, по-видимому, обусловлено более активной кажущейся деградацией ОВ в верхнем слое осадков. Значения С_{дер} в толще осадка в 1 м (Fourqurean et al., 2014), в отсутствии морской травы для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой был 140, 99 и 55 тС/га, соответственно. Присутствие морской травы существенно повышает эту величину: 180, 126 тС/га для бухт Воевода и Новгородская, соответственно (табл. 2). Абсолютные значения депонированного органического углерода равны произведению площади бассейна на величину С_{dep}, рассчитываемую по уравнению (2). Площадь исследуемых бассейнов равна 400, 3100 и 4200 га для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, соответственно (Лоция, 1996). Приняв, что 86 га площади б. Воевода покрыто ЗМ (Барабанщиков и др., 2018), половина площади б. Новгородская покрыта ЗМ (Блиновская, 2001; Вышкварцев, Пешеходько, 1982) были рассчитаны абсолютные значения депонированного углерода в осадках, толщиной в 1 м покрытых лугами ЗМ – 15300 и 195300 тС в бухтах



Рис. 2. Осредненные вертикальные профили органического углерода (% С) в сухом осадке (а) в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), заливе Угловой (5) и содержание органического углерода в тоннах на площадь в 1 гектар по глубине осадка (б) в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), залив Угловой (5). Профили 1, 3 соответствуют донным осадкам, на которых присутствует морская трава (зостера морская), профили 2, 4, 5 соответствуют донным осадкам, на которых отсутствует морская трава. Пунктирными линиями отмечена область экстраполяции.

Воевода и Новгородская, соответственно. Общее содержание депонированного углерода в слое 1 м равно 59400, 349000, 231000 тС, для бухт Воевода, Новгородская и залив Угловой, соответственно.

Результаты измерений активности ¹³⁷Сs в донных осадках представлены на рис. 3. Для ст. 10 в заливе Угловой и ст. 6 в б. Воевода активности ¹³⁷Сѕ имеют выраженные максимумы на горизонтах 15 и 44 см, соответственно. Для ст. 7 б. Воевода максимум активности ¹³⁷Сѕ слабо выражен на глубине осадка 41 см. Нечеткость пика может быть связана с процессами биотурбации на момент

Таблица 2. Результаты расчетов: депонированный углерод, C_{dep} (тС/га); скорость аккумуляции депонированного углерода, $R_{C_{dep}}$, гС/(м²год); коэффициенты биотурбации D_b , см²/сут; устойчивый к разложению органический углерод C_{dep} (% в сухом осалие): – углы наклона зависимости на рис A_{dep} ($k_{e}D_{b}$)^{0.5}; крадрат динейной корредиции

yrnepod, C_{∞} (%, в сухом осадке), – углы наклона зависимости на рис. 4, ($k_C L$	(b), квадрат линеиной корреляции
на рис. 4, R^2 ; кажущиеся константы деградации органического углерода, k_d^C	(сут ⁻¹); кажущаяся скорость разло-
жения органического вещества	

Бассейн	C _{dep}	$R_{\mathrm{C}_{\mathrm{dep}}}$	D_b	C_{∞}	$\left(k_C D_b\right)^{0.5}$	R^2	k_d^C
Воевода-1	180	144	62.7	1.90	-0.030	0.99	0.068
Воевода-2	140	98	6.6	1.39	-0.037	0.92	0.009
Новгородская-1	126	101	56.2	_	_	_	_
Новгородская-2	99	69	13.0	1.45	-0.036	0.91	0.017
Угловой	55	17	5.3	0.50	-0.024	0.94	0.003


Рис. 3. Вертикальные профили активности 137 Сs в бухте Воевода, (1) – ст. 6, (2) – ст. 7; в зал. Угловой (3) – ст. 10. Профиль 1 соответствуют донным осадкам, на которых присутствует морская трава (зостера морская); профили 2, 3 соответствуют донным осадкам, на которых отсутствует морская трава.

формирования слоя с высокой активностью ¹³⁷Cs, т.е. в 1963 г. (Walling, Qingping, 1992). Приняв, что максимальная активность цезия в атмосфере датируется 1963 г., а донные осадки на ст. 6, 7 и 10 были взяты в 2019 году (табл. 1), скорость осадконакопления составила 3 мм/год (ст. 10), 7 мм/год (ст. 7) и 8 мм/год (ст. 6). Ранее скорость осадконакопления в северной части Амурского залива была определена с помощью радиоизотопа ²¹⁰Pb и оказалась равной 7.2 мм/год (Аникиев и др., 1996) и 3.6-5.2 мм/год (Астахов и др., 2015). Полученные ранее результаты, хорошо согласуются с нашими оценками. Приняв, что скорости осадконакопления в б. Воевода и б. Новгородская равны в присутствии ЗМ (R_S (ст. 6) = R_S (ст. 14)) и в отсутствии ЗМ (R_S (ст. 7) = R_S (ст. 13)), были рассчитаны скорости аккумуляции С_{dep}, *R*_{Сdep}, включая б. Новгородская, которые представлены в табл. 2.

Из результатов измерений концентрации хлорофилла *а* в донных осадках бухты Воевода,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022



Рис. 4. Зависимость $\ln(C - C_{\infty})$ от глубины осадка. l -бухта Воевода, донный осадок покрыт ZM, C_{∞} (гС см⁻³) = 1.90; 2 - залив Угловой C_{∞} (гС см⁻³) = = 0.50.

покрытых лугами ЗМ, в 2018, 2019 гг. по уравнению (3) были получены коэффициенты биотурбации 107.6 и 17.7 см²/сут (среднее значение 62.7). В отсутствии ЗМ, коэффициент биотурбации в б. Воевода составил 6.6 см²/сут. Для бухты Новгородская были получены коэффициенты биотурбации в присутствии ЗМ и в отсутствии ЗМ 56.2 и 13.0, соответственно. Для залива Угловой, средняя величина коэффициента биотурбации, полученная из результатов измерений хлорофилла в донных осадках 2018 и 2019 гг. - 5.3 см²/сут. Константы кажущейся деградации OB, k_d^C , были получены из средних профилей Соорг (рис. 2а) и уравнения (4). Необходимое значение С,, входящее в уравнение (4), подбиралось таким образом, чтобы коэффициент линейной корреляции был максимальным. Примеры расчетов для бухты Воевода, дно которой покрыто 3M, и для залива Угловой показаны на рис. 4. Данный подход нельзя было использовать для случая бухты Новгородской, покрытой лугами ЗМ, поскольку профиль С_{орг} на горизонте 45 см проявляла явный минимум (рис. 2а).

Используя соотношение (5), были рассчитаны скорости кажущейся деградации депонированного углерода в слоях донных отложений исследуемых бухт. Результаты представлены на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Донные осадки, покрытые лугами ЗМ, содержат наиболее высокие C_{opr} (рис. 2; табл. 2). Эти результаты подтверждают общую идею, что прибрежные экосистемы с лугами ЗМ являются эффективными в отношении продукции ОВ с последующим его захоронением в донных осадках. Особенность лугов ЗМ состоит в том, что, во-пер-



Рис. 5. Скорости кажущейся деградации органического вещества в бухтах Воевода (1, 2), Новгородской (3) и заливе Угловой (4). Профиль 1 соответствуют донным осадкам, на которых присутствует ЗМ, профили 2–4 соответствуют донным осадкам, на которых отсутствует морская трава.

вых, они характеризуются высокой продукционной способностью. что отмечается многими исследователями (McRoy, 1974; Бергер, 2011). Во-вторых, на поверхности листьев ЗМ растет много организмов, представителей, как флоры, так и фауны (эпифитон). Годовая продукция эпифитона составляет, как правило, 20-70% от первичной продукции морских трав (Лысенко, 1985; Heijs, 1984; Mateo et al., 2006). В-третьих, ЗМ создает условия, при которых усиливается седиментация взвешенных частиц и организмов в донные осадки (Agawin, Duarte, 2002; Hendriks et al., 2008). В-четвертых, луга ЗМ ограничивают ре-суспензию тонкого пелитового материала в поверхностном слое донных отложений. Этими особенностями мы объясняем высокую скорость аккумуляции C_{dep} в акваториях с лугами ЗМ (табл. 2). Сравнительно низкая скорость осадконакопления и низкие значения С_{орг} донных осадков залива Угловой обусловлены, на наш взгляд, аэробной деструкцией ОВ на границе раздела вода/осадок, усиленной ре-суспензией верхнего слоя осадка. Этот вывод подтверждается чрезвычайно высокой мутностью вод, результатами подводного фотографирования и высоким парциальным давлением углекислого газа (Тищенко и др., 2021).

Значения C_{dep} , исследуемых бассейнов, получены в диапазоне от 55 (зал. Угловой) до 180 (б. Воевода) тС/га (табл. 2), которые находятся в диапазоне опубликованных величин для разных акваторий Мирового океана 24 (Indopacific) – 372 тС/га (Mediterranean) (Fourqurean et al., 2014). Абсолютные значения депонированного углерода бассейнами определяются произведением C_{dep} на площадь бассейна. Из полученных данных следует, что абсолютные значения депонированного углерода в 1-метровом слое бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой равны, соответственно 59400, 349000, 231000 тС. Таким образом, решающее значение имеет площадь исследуемой акватории.

Скорость аккумуляции ОВ на морском шельфе изменяется в широких пределах от 4.3 до 198 гС/(M^2 год) (Duarte et al., 2013; Röhr et al., 2016; Prentice et al., 2020). Результаты, полученные в данной работе, находятся в указанном диапазоне (табл. 2). В местах поселения ЗМ скорость аккумуляции ОВ была существенно выше: 101 и 144 гС/(м² год) в бухтах Новгородская и Воевода, соответственно. Эти результаты также хорошо согласуются с опубликованной средней скоростью накопления ОВ в бассейнах покрытых лугами морских трав — 138 ± 38 гС/(м² год) (Mcleod et al., 2011). Следует отметить, что аккумуляция ОВ происходит на фоне его деградации, что следует из профилей Сорг, % (рис. 2а). Представленные в табл. 2 кажущиеся константы деградации ОВ хорошо согласуются с опубликованными в литературе для прибрежных акваторий (0.009-0.022 сут⁻¹, Mateo et al., 2006).

Рассчитанные для разных горизонтов скорости кажущейся деградации ОВ уменьшаются с глубиной осадка. Предельная величина C_{∞} соответствует концентрации трудно-разлагаемого ОВ. Из исследуемых бассейнов максимальная концентрация трудно-разлагаемого C_{opr} (1.9%) соответствует донным осадкам б. Воевода, покрытым ЗМ. Это не удивительно, т. к. ЗМ содержит в себе клетчатку, лигнин и танины – устойчивые к разложению (Маteo et al., 2007). Максимальные скорости деградации ОВ соответствуют верхним горизонтам (рис. 5): 550, 39, 6 и 4 гС/(м² год), соответственно, б. Воевода с лугами ЗМ, б. Воевода в отсутствии ЗМ, зал. Угловой, б. Новгородская в отсутствии ЗМ.

Наши оценки согласуются с результатами измерений скорости деградации ЗМ, которые находятся в диапазоне 55—1150 гС/(M^2 год) (Маteo et al., 2007). Профили С_{орг}, полученные для донных осадков б. Воевода в разные сезоны и разные годы, мало отличаются друг от друга и от среднего профиля, представленного на рис. 2а. Таким образом, еже-

годный поток ОВ должен быть равен сумме скоростей его аккумуляции и деградации, что по нашим оценкам равно 1983 гС/(м² год) или 5.4 гС/(м² день). Суточная продукция ОВ лугами ЗМ находится в диапазоне 0.1-18.7 гС/(м² день). а средние значения 0.5–2.0 гС/(м² день). Высокая скорость кажущейся деградации С_{dep} для б. Воевода указывает на две неопределенности, связанные с оценкой депонированного углерода в местах заселения ЗМ. Во-первых, часть углерода в верхнем слое донных отложений, в пределах 40 см, не захоранивается, а превращается в биомассу живых морских организмов с неизвестным, но, очевидно, более коротким "временем жизни" углерода в них. Во-вторых, если по каким-либо причинам на дне б. Воевода исчезнут луга ЗМ, т.е. нарушится условие стационарности, то профиль Сорг для б. Воевода станет похожим на тот, который мы наблюдаем сейчас для залива Угловой вне зависимости от места отбора керна. Возможность изменения профиля и абсолютного содержания Сорг в донных осадках в связи с исчезновением морских трав является одной из ключевых проблем. которые требуют дальнейшего изучения (Macreadie et al., 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты доказывают, что, луга ZM формируют донные осадки с очень высоким содержанием C_{dep} 180, 126 тС/га для бухт Воевода и Новгородская и высокой скоростью его аккумуляции, соответственно 144, 101 гС/(м² год). Эти данные указывают на перспективность международных и национальных инициатив по восстановлению лугов 3М, площади которых в настоящее время уменьшаются. Расширение площадей заселяемых морскими травами рассматривается как технология сдерживания роста атмосферного углекислого газа, способная на 2.5 года предотвратить его рост в атмосфере (Gattuso et al., 2021).

В тоже время, для осадков, заселенных лугами ЗМ, характерна высокая скорость кажущейся деградации OB – 550 гС/(м² год), для верхнего 10 см слоя б. Воевода. Этот результат указывает на неустойчивость высокой концентрации C_{opr} в верхнем слое донных осадков. При изменении внешних условий, приводящих к уменьшению скорости поступления OB в донные осадки, по-видимому, произойдет сокращение запасов C_{dep} в верхнем слое осадков. Несмотря на эту неопределенность луга ZM обеспечивают максимальную концентрацию трудно-разлагаемого OB ($C_{opr} = 1.9\%$ в донных осадках б. Воевода), что вновь поддерживает идею о восстановлении и расширении площадей лугов ЗМ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, 20-05-00381 и программ фундаментальных научных исследований, темы 121-21500052-9, 121021700346-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникеев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М. (1996) Влияние терригенных и биогенных факторов на формирование седиментационных потоков химических элементов в прибрежной зоне Японского моря. *Геохимия*. (1), 59-72.

Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И., Дарьин А.В. (2015) Геохимические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях. *Геохимия*. (4), 387-392.

Astakhov A.S., Aksentov K.I., Kalugin I.A., Dar'ina A.V. (2015) Geochemical indicators of paleo-typhoon in shelf sediments. *Geochem. Int.* **53**(4), 383-388.

Барабанщиков Ю.А., Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Михайлик Т.А., Косьяненко А.А. (2018) Условия образования лечебных грязей в бухте Воевода (Амурский залив, Японское море). Известия ТИНРО. **192**, 167-176.

Бергер В.Я. (2011) О продукции зестеры Zostera Marina Linnaeu, 1753 в Белом море. Биология моря. **37**(5), 362-366. Блиновская Я.Ю. (2001) Ландшафтная характеристика и оптимизация природопользования в прибрежноморской зоне залива Посьета. Дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.36. Владивосток, 225 с.

Вышкварцев Д.И., Пешеходько В.М. (1982) Картирование доминирующих видов водной растительности и анализ их роли в экосистеме мелководных бухт залива Посьета Японского моря. *Подводные гидробиологические* исследования. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 120-129.

Гаврилова Г.С., Кондратьева Е.С. (2018) Результаты хозяйственной деятельности и проблемы развития марикультуры залива Посьета (Японское море) в 2000–2015 гг. *Известия ТИНРО*. **195**, 229-243.

Купцов В.М. (1986) Абсолютная геохронология донных осадков и морей. М: Наука, 271 с.

Лоция северо-западного берега Японского моря (1996) СПб.: ГУНИО МО, 354 с.

Лысенко В.Н. (1985) Продукция макробентоса сообщества Zostera marina в северо-западной части Японского моря. *Дис. ... канд. биол. наук.* Владивосток: АНСССР, ДВНЦ, 187 с.

Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. (2015) Органический углерод в эстуарии реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) в период ледостава. *Геохимия*. (8), 734-742.

Mar'yash A.A., Khodorenko N.D., Zvalinskii V.I., Tishchenko P.Ya. (2015) Organic Carbon in the Razdol'naya River Estuary (Amur Bay, Sea of Japan) during the Period of Ice Cover. *Geochem. Int.* **53**(8), 726-734.

Паймеева Л.Г. (1984) Биология Zostera Marina L. и Zostera Asiatica Miki Приморья. Дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: Тихоокеанский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, 183 с. Раков В.А. (2010) Распространение и экология устричных рифов северной части Амурского залива. Экологи-

Русаков В.Ю., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю. (2019) Скорости седиментации (по данным изотопного анализа ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs) в разных фациально-генетических

ческий вестник. (4), 21-30.

типах донных осадков Карского моря. *Геохимия*. 64(11), 1158-1174.

Rusakov V.Yu., Borisov A.P., Solovieva G.Yu. (2019) Sedimentation Rates in Different Facies—Genetic Types of Bottom Sediments in the Kara Sea: Evidence from the 210 Pb and 137 Cs Radionuclides. *Geochem. Int.* **57**(11), 1185-1200. Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Тибенко Е.Ю. (2021) Гидрохимическое состояние залива Угловой (Амурский залив) в разные сезоны. *Изв. ТИНРО*. **201**(1), 138-157.

Тищенко П.Я., Медведев Е.В., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Уланова О.А., Тибенко Е.Ю., Орехова Н.А. (2020) Органический углерод и карбонатная система в донных отложениях мелководных бухт залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия.* **65**(6), 583-598.

Tishchenko P.Ya., Medvedev E.V., Barabanshchikov Yu.A., Pavlova G.Yu., Sagalaev S.G., Tishchenko P.P., Shvetsova M.G., Shkirnikova E.M., Ulanova O.A., Tibenko E.Yu., and Orekhova N.A. (2020) Organic Carbon and Carbonate System in the Bottom Sediments of Shallow Bights of the Peter the Great Bay (Sea of Japan). *Geochem. Int.* **58**(6), 704-718.

Agawin N.S.R., Duarte C.M. (2002) Evidence of direct particle trapping by a tropical seagrass meadow. *Estuaries*. **25**(6A), 1205-1209.

Blue Carbon. A Rapid Response Assessment. (2009). (Eds. Nellemann C., Corcoran E., Duarte C. M., Valdés L., De Young C., Fonseca L., Grimsditch G.). *United Nations Environment Programme, GRID-Arendal*, ISBN: 978-82-7701-060-1. Printed by Birkeland Trykkeri AS, Norway, 80p. De La Rocha C.L. and Passow U. (2014) The biological pump. *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition (Eds. Holland, H.D., Turekian, K.K.). Elsevier: Oxford, **8**, 93-122.

Duarte C.M., Kennedy H., Marba N., and Hendriks I. (2013) Assessing the capacity of seagrass meadows for carbon burial: Current limitations and future strategies. *Ocean Coast. Man.* **83**, 32-38.

Duarte C.M., Marbà N., Gacia E., Fourqurean J.W., Beggins J., Barrón C., Apostolaki E.T. (2010) Seagrass community metabolism: Assessing the carbon sink capacity of seagrass meadows. *Global Biogeochem. Cycles.* **24**, GB4032, https://doi.org/10.1029/2010GB003793

Emerson S. and Hedges J. (2006) Sediment Diagenesis and Benthic Flux. *Treatise on Geochemistry*, Elsevier: Amsterdam, **6**, 293-319.

Fourqurean J., Johnson B., Kauffman J.B., Kennedy H., Lovelock C., Megonigal J.P., Rahman A., Saintilan N., Simard M. (2014) *Coastal Blue Carbon: Methods for assessing carbon stocks and emissions factors in mangroves, tidal salt marshes, and seagrasses.* (Eds. Howard J., Hoyt S., Isensee K., Telszewski M., Pidgeon E.). Conservation International, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, International Union for Conservation of Nature. Arlington, Virginia, USA, 181p.

Gattuso J.P., Williamson P., Duarte C.M. and Magnan A.K. (2021) The Potential for Ocean-Based Climate Action: Negative Emissions Technologies and Beyond. *Front. Clim.* **2**, 575716.

https://doi.org/10.3389/fclim.2020.575716

Heijs F.M.L. (1984) Annual biomass and production of epiphytes in three monospecific seagrass communities of thalassia hemprichii (ehrenb.) aschers. *Aquatic Botany.* **20**, 195-218.

Hendriks I.E., Tomas Sintes T., Bouma T.J., Duarte C.M. (2008) Experimental assessment and modeling evaluation of the effects of the seagrass *Posidonia oceanica* on flow and particle trapping. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **356**, 163-173.

Jeffrey S.W., Humphrey G.F. (1975) New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c_1 and c_2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanz.* **167**(2), 191-194.

Macreadie P.I., Anton A., Raven J.A., Beaumont N., Connolly R.M., Friess D.A., Kelleway J.J., Kennedy H., Kuwae T., Lavery P.S., Lovelock C.E., Smale D.A., Apostolaki E.T., Atwood T.B., Baldock J., Bianchi T.S., Chmura G.L., Eyre B.D., Fourqurean J.W., Hall-Spencer J.M., Huxham M., Hendriks I.E., Krause-Jensen D., Laffoley D., Luisetti T., Marbà N., Masque P., McGlathery K.J., Megonigal J.P., Murdiyarso D., Russell B.D., Santos R., Serrano O., Brian R. Silliman B.R., Watanabe K., Duarte C.M. (2019) The future of Blue Carbon science. *Nature Communications*. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11693-w

Mateo M.A., Cebrian J., Dunton K., Mutchler T. (2006) Carbon flux in seagrass ecosystems. In A.W.D. Larkum, R. J. Orth, C. M. Duarte [eds.]. Seagrasses: Biology, ecology and conservation. *Springer*, 159-192.

Mcleod E., Chmura GL., Bouillon S., Salm R., Björk M., Duarte C.M., Lovelock C.E., Schlesinger W.H., and Brian R Silliman B.R. (2011) A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO_2 . *Front Ecol Environ.* **9**(10), 552-560.

McRoy C.P. (1974) Seagrass productivity: carbon uptake experiments in eelgrass, *Zostera Marina. Aquaculture.* **4**, 131-137.

Martens C.S., Berner R.A. (1977) Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 1. Dissolved gases. *Limnol. Oceanogr.* 22, 10-25.

Prentice C., Poppe K.L., Lutz M., Murray E., Stephens T.A., Spooner A., Hessing-Lewis M., Sanders-Smith R., Rybczyk J.M., Apple J., Short F.T., Gaeckle J., Helms A., Mattson C., Raymond W.W., Klinger T. (2020). A synthesis of blue carbon stocks, sources, and accumulation rates in eelgrass (Zostera marina) meadows in the Northeast Pacific. *Global Biogeochemical Cycles.* **34**, e2019GB006345. https://doi.org/10.1029/2019GB006345

Röhr M.E., Boström C., Canal-Vergés P., Holmer M. (2016) Blue carbon stocks in Baltic Sea eelgrass (Zostera marina) meadows. *Biogeosciences*. **13**, 6139-6153.

Serrano O., Lavery P.S., Rozaimi M., Mateo M.A.Â. (2014) Influence of water depth on the carbon sequestration capacity of seagrasses. *Global Biogeochem. Cycles.* **28**, 950-961.

Sun M., Aller R.C., Lee C. (1991) Early diagenesis of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments: A measure of carbon flux and particle reworking. *J. Mar. Res.* **49**, 379-401.

Tsabaris C., Kapsimalis V., Eleftheriou G., Laubenstein M., Kaberi H., Plastino W. (2012) Determination of ¹³⁷Cs activities in surface sediments and derived sediment accumulation rates in Thessaloniki Gulf, Greece. *Environm. Earth Sci.* **67**, 833-843.

Walling D.E. and Qingping He. (1992) Interpretation of caesium-137 profiles in lacustrine and other sediments: the role of catchment-derived inputs. *Hydrobiologia*. **235/236**, 219-230.

ВЛИЯНИЕ СТОКОВ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АРКТИЧЕСКОМ ГОРНОМ ОЗЕРЕ

© 2022 г. В. А. Даувальтер^{а, *}, Д. Б. Денисов^а, З. И. Слуковский^{а, b}

^аИнститут проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Академгородок, 14а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия ^bИнститут геологии Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия *e-mail: v.dauvalter@ksc.ru Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 18.04.2021 г. Принята к публикации 16.05.2021 г.

В Хибинском щелочном массиве с его апатит-нефелиновыми месторождениями сосредоточены крупнейшие в мире запасы фосфатного сырья, разработка которых ведется уже более 90 лет. В результате многолетних гидрохимических и гидробиологических исследований самого крупного озера Хибинского щелочного массива Большой Вудъявр установлено, что поступление стоков апатитнефелинового производства привело к кардинальным изменениям естественных биогеохимических процессов. В воде озера, значительно возросла минерализация, величина pH, доля щелочных ме-

таллов и SO_4^{2-} в ионном составе, содержание соединений азота и фосфора. В толще воды оз. Б. Вудъявр прослеживается четкая вертикальная гидрохимическая стратификация вследствие распределения потоков воды в разных слоях от двух главных притоков. Сообщества фитопланктона и их количественные показатели в оз. Б. Вудъявр существенно отличаются от условно-фоновых, природно олиготрофный водоем в настоящее время соответствует мезотрофному статусу. В составе фитопланктона количесивать цветение и токсичное загрязнение воды озера. Сезонная динамика фитопланктона характеризуется одним ярко выраженным июльским максимумом. На развитие фитопланктона

большое значение оказывают величина pH, содержание Si и NH₄⁺, определенную стимулирующую роль выполняет Cd. Биогеохимические условия, определяющие экологическое состояние водоема, формируются под влиянием двух основных факторов – антропогенного загрязнения стоками апатит-нефелинового производства и уровнем развития продукционных процессов.

Ключевые слова: Арктика, антропогенная нагрузка, загрязнение, горные озера, фитопланктон, цветение воды, хлорофилл "а"

DOI: 10.31857/S0016752522090023

введение

Исследование экологического состояния водоемов Арктического региона имеет важное научное и прикладное значение в связи с глобальными изменениями климата и окружающей среды, усиливающимися в последние десятилетия. Водные системы, расположенные в техногенных районах, обычно подвергаются воздействию различных крупномасштабных видов деятельности человека, начиная от нарушения гидрологического, гидрохимического, гидродинамического и теплового режимов и заканчивая загрязнением воды (Моисеенко, 2015). В озерах Арктической зоны, на фоне изменения окружающей среды, климата и биогеохимических циклов, наблюдаются нарушения продукционных процессов гидробионтов, уменьшение видового разнообразия (Kashulin et al., 2017). Существенный вклад в формирование химического состава вод Арктического региона вносит антропогенный фактор, накладываясь на природные процессы (Moiseenko et al., 2019). Промышленные предприятия возводятся рядом с городами, и озера на их территории испытывают негативное влияние не только воздействием городской инфраструктуры, резко меняющего гидрологический и гидрохимический режим водоемов, но и в результате поступления загрязняющих веществ с выбросами и стоками промышленных предприятий. В условиях Арктики, из-за низкой способности водоемов к самоочищению, техногенное влияние приводит к необратимым последствиям для природной среды, что выражается в трансформации химического состава воды и донных отложений водных объектов, приводящей к смене комплексов и групп обитающих в них гидробионтов (Moiseenko et al., 2020).

Несмотря на большую востребованность озер хозяйством и населением, в первую очередь, для водоснабжения и рекреационных целей, специальных исследований водных объектов в урбанизированных и одновременно промышленных районах для оценки их экологического состояния проводится мало, как и исследований городской среды в арктической зоне, где природные и климатические условия способствуют высокой чувствительности экосистем к воздействию человека и значительно замедляют естественное восстановление после их загрязнения и нарушения (Моисеенко, Гашкина, 2015). В этих исследованиях гидрохимические и гидробиологические исследования озер чаще всего производятся на основе одноразового отбора проб воды и только из поверхностной части водоемов, без учета многолетних и сезонных изменений и вертикального распределения гилрохимических показателей, которые напрямую влияют на условия обитания гидробионтов и экологическое состояние водоемов.

Почти вековая разработка крупнейших в мире апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива предоставила уникальную экспериментальную модель для изучения биогеохимических особенностей функционирования горных арктических озер в условиях поступления сточных вод горно-перерабатывающих производств и атмосферного загрязнения их водосборов. Исследования изменений биогеохимических циклов элементов в поверхностных водах в результате деятельности горнодобывающей индустрии представляют собой актуальную проблему геохимии, но им уделяется недостаточное внимание. Целью данной статьи является анализ многолетнего влияния стоков горнодобывающего предприятия на протекание биогеохимических процессов в арктическом горном озере Большой Вудъявр.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфометрическая и гидрологическая характеристика озера

Большой Вудъявр (далее в тексте оз. Б. Вудъявр) является озером плотинного типа, самым крупным внутренним водоемом Хибин (рис. 1). Озеро имеет близкую к овальной форму и занимает впадину среди окружающих его гор в зоне северной тайги (Кашулин и др., 2008). На водосборной площади озера почвенный покров выражен слабо и преобладает горно-тундровая растительность. Горы отсутствуют только в южной части озера. Здесь впадину замыкает гряда отложений конечной морены, прорезанная узкой долиной вытекающей на юго-западе из озера рекой Белой, впадающей в оз. Имандра. Питание озера осуществляется за счет поверхностного и подземного стока. Абсолютная отметка озера равна 312 м, площадь водной поверхности — 3.9 км², объем воды — 0.0579 км³. Амплитуда колебания уровня воды в озере не превышает 1.1 м (от 312.2 до 311.3 м н. у. м.). Максимальный уровень наблюдается в половодье, минимальный – в конце зимы. С северо-востока в оз. Б. Вудъявр впадает р. Юкспоррйок (расход $0.24-12 \text{ м}^3/\text{с}$), с северо-запада – р. Вудъяврйок (расход 0.05-8 м³/с). В распределении глубин отмечается впадина в северо-восточной части озера глубиной 37.6 м. Общее годовое количество атмосферных осадков на территории водосбора находится в диапазоне 570-1060 мм, в среднем – 820 мм. Температурный режим оз. Б. Вудъявр определяется безледным периодом продолжительностью 5-6 мес. Изучение термического режима озера показало, что в летнее время имеет место прямая температурная стратификация (с июня по октябрь), а в зимний период – обратная. Полная весенняя и осенняя гомотермия обычно устанавливается соответственно в июне и октябре. В зимнее время температура в поверхностном слое воды равна 0.4°С, а на глубине 34 м 2°С. Летом температура поверхностного слоя достигает 15°С.

Геохимические особенности Хибинского массива и антропогенная нагрузка

Хибинский щелочной массив представляет собой сложное интрузивное тело палеозойского возраста, застывшее около 300 млн лет назад, сложенное нефелин-сиенитовыми породами, породообразующими минералами которых являются калиево-натриевые полевые шпаты, эгирин NaFe³⁺(Si₂O₆) и нефелин (Na,K)AlSiO₄ (Ферсман, 1968). В результате выветривания этих горных пород нефелин разрушается скорее полевых шпатов, и в озеро в повышенных концентрациях поступают ионы щелочных металлов Na⁺ и K⁺.

Промышленное освоение региона началось со строительства Мурманской железной дороги во время Первой мировой войны, что позволило впоследствии осуществлять геологоразведочные работы и осваивать минеральные ресурсы региона. Результатом геологических съемок начала 1920-х гг. стало открытие в Хибинском горном массиве крупнейших в мире апатит-нефелиновых месторождений с огромными запасами фосфорного сырья. В 1929 г. был организован производственный трест "Апатит", который осуществлял освоение минеральных ресурсов Хибин. С 1931 г. на берегу оз. Б. Вудъявр началась переработка апатитовой руды на обогатительной фабри-



Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Б. Вудъявр.

ке (АНОФ-I), с 1934 г. на этом предприятии была запущена вторая очередь. С этого времени в оз. Б. Вудъявр и далее по р. Б. Белая начали поступать без очистки сточные воды. Без очистки сбрасывались также коммунально-бытовые стоки г. Кировск. Апатитовая индустрия планомерно набирала мощность и к 1938 г. производила более 1 млн т апатитового концентрата (Барабанов и др., 1999). Воды р. Юкспорйок и далее оз. Б. Вудъявр обогащались соединениями азота и фосфора, кремнекислотой (Каныгина, 1939). В северо-восточной части озера располагается отстойник сточных вод Кировского и Расвумчоррского рудников, поступающих со стоками рек Юкспоррйок и Саамская, огороженный от основной акватории озера дамбой (рис. 1). Рост населения и неэффективные очистные сооружения обусловили загрязнение озера коммунально-бытовыми стоками г. Кировска, а также Ботанического сада (ПАБСИ). Ихтиофауна оз. Б. Вудъявр, насчитывающая 5 видов рыб, практически исчезла к 1931 г. в связи с загрязнением р. Б. Белая, по которой рыба поднималась на нерест из оз. Имандра. В настоящее время озеро населяет арктический го-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

лец и девятииглая колюшка (Денисов и др., 2009), а также европейская корюшка, активно мигрирующая в последние годы из оз. Имандра (Терентьев и др., 2017).

Химический состав воды озера зависит от природных (геохимических, гидрологических, климатических) особенностей водосбора и самого озера, а также прямого и аэротехногенного загрязнения горнодобывающих и металлургических предприятий (АО "Апатит" и Кольская горно-металлургическая компания (КГМК) дочернего предприятия ПАО "ГМК Норильский никель"), а также атмосферных трансграничных переносов загрязняющих веществ. Поступление сточных вод и пылевых выбросов рудников и АНОФ-І АО "Апатит", содержащих главным образом нефелин и апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$, обогащают воду озера Na, K, Ca, P, Al, Sr, F и другими элементами, вхоляшими в состав апатитонефелиновой руды и продуктов их переработки. Хибинские месторождения представлены в основном фторапатитом, но присутствуют также и другие его разновидности. Апатит содержит также примеси Mn, Fe, Th, редкоземельных элементов, карбоната кальция CaCO₃ (карбонат-апатит) и другие примеси (Ферсман, 1968).

Атмосферные выбросы металлургических комбинатов могут переноситься на расстояние нескольких десятков и даже сотен километров (Виноградова и др., 2017; Даувальтер, 2020). Медно-никелевый комбинат "Североникель" (Мончегорская площадка КГМК), находящийся на расстоянии 45 км на северо-запад от оз. Б. Вудъявр, специализируется на производстве электролитного Ni и Cu, кобальтового концентрата, серной кислоты и другой продукции. В процессе обогашения и металлургического передела участвуют такие минералы, как пентландит (Fe,Ni)₉S₈, халькопирит CuFeS₂, кобальтит (Co,Ni)AsS, никелин NiAs и другие (Gregurek et al., 1999), поэтому в атмосферных выбросах комбината присутствуют все вышеперечисленные элементы в повышенных концентрациях.

Методы исследований

Детальные гидрохимические и гидробиологические исследования оз. Б. Вудъявр проводятся сотрудниками ИППЭС Кольского НЦ РАН с момента образования Института (1989 г.), и результаты отражены в публикациях (Денисов и др., 2009, 2016, 2018; Кашулин и др., 2008, 2010, 2019; Павлова и др., 2019; Сулименко и др., 2017). Пробы воды отбирались 2-х литровым пластиковым батометром с поверхностного слоя (1 м от поверхности), а также производился сезонный отбор по вертикали с шагом 5 м до дна в центральной части озера на акватории с максимальной глубиной. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам, описанным ранее (Методы..., 2019; Standard method..., 1999). Для контроля качества измерений рН и главных ионов использовался специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, измеренной и расчетной электропроводности. Качество химико-аналитических измерений подтверждалось участием в ежегодных международных верификациях (Intercomparison, 2016).

Отбор и анализ проб фитопланктона был произведен согласно ГОСТ 17.1.3.07-82, с использованием рекомендованных стандартных методик, принятых в мировой и отечественной практике (Karlson et al., 2010; Руководство..., 1992), по схеме, описанной ранее (Методы..., 2019; Павлова и др., 2019). Таксономические названия приведены в соответствие с альгологической базой данных (Guiry, Guiry, 2021). Трофический статус вод оценивался по шкале, предложенной С.П. Китаевым (2007). Сезонную динамику хлорофилла "*a*" (Chla) изучали с 2005 по 2008 гг., в другие годы проводились отдельные наблюдения в летний период. Концентрацию Chla рассчитывали стандартными общепринятыми методами (Минеева, 2004; Determination, 1996; Методы..., 2019). Сезонная динамика сообществ фитопланктона подробно была изучена в 2007 г.

Для классификации основных параметров, определяющих биогеохимические процессы в водоеме, был использован кластерный анализ; объединение переменных проводилось при помощи алгоритма квадратов эвклидова расстояния, методом Варда. Для выделения основных факторов формирования качества вод использовался метод главных компонент. Для указанных видов анализа были использованы данные 39 сезонных наблюдений за качеством вод озера за период 2006— 2007 гг. по 32-м различным параметрам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Многолетняя динамика гидрохимических показателей оз. Б. Вудъявр

Для природных вод Кольского Севера характерна низкая минерализация (20-30 мг/л) и следующий порядок распределения главных ионов: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-; Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ (Мо-исеенко и др., 1996). В озерах восточной части Мурманской области, которые были приняты за фоновые водоемы, основные ионы по величинам распределяются следующим образом: $HCO_{3}^{-}>Cl^{-}>$ > SO₄²⁻; Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ (Кашулин и др., 2010; Kashulin et al., 2017). Медианное значение рН воды фоновых озер находится на границе между слабокислым и нейтральным – 6.42, минерализации – 17 мг/л (табл. 1). Щелочные горные породы водосбора озер Хибинского массива поставляют в природные воды ионы щелочных металлов, поэтому по классификации О.А. Алекин (1970) вода озер относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе и имеет характерное распределение главных ионов: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$; Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ (Кашулин и др., 2008).

Почти за столетнюю историю промышленного освоения апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива химический состав воды оз. Б. Вудъявр претерпел значительные трансформации вследствие изменения гидрологического и гидрохимического режимов, существующих на территории водосбора, в результате застройки городской территории, поступления коммунально-бытовых сточных вод, прокладывания подземных и наземных коммуникаций, выведения части поверхностного стока из баланса водоемов, и в основном – влияния деятельности промышленных предприятий АО "Апатит".

	ieinin ooep (i		op boor	0 111011		in pine		0000000	· (,				
		Вудъяврйок					Юк	Б. Вудъявр						
Показатели	Единицы измерения	1939 ¹	1997 ²	2007	2012	1939 ¹	1997 ²	2007	20 май	012 июль	1939 ¹	1997 ²	XO ³	MO ⁴
pН		7.3	7.27	7.02	7.33	7.1	8.18	8.82	8.22	9.12	7.1	8.3	6.86	6.42
χ	мкСм/см	_	_	25	28.7	_	343	273	157	304	_	128	16	28
Ca ²⁺	мг/л	0.82	0.7	0.71	0.82	4.502	9.9	3.38	3.40	5.65	2.0	3.89	0.4	1.4
Mg^{2+}	мг/л	0.196	0.06	0.07	0.07	0.39	0.8	0.29	0.25	0.43	0.24	0.44	0.04	0.71
Na ⁺	мг/л	4.2	5.77	4.39	5.21	4.8	52.5	49.7	27.5	55.0	4.1	20.0	2.8	2.50
K^+	мг/л	1.2	1.65	1.27	1.3	1.4	17.7	15.3	8.8	18.1	1.1	6.37	0.6	0.33
HCO ₃	мг/л	11.84	15.7	11.4	14.4	13.6	85.6	92.3	49.0	95.4	12.42	40.0	6.3	4.8
SO_{4}^{2-}	мг/л	1.17	2.26	2.0	1.89	2.75	57.8	28.8	18.9	39.5	1.52	17.1	1.6	1.7
Cl-	мг/л	0.84	0.86	0.60	0.56	3.12	3.2	1.63	2.91	2.22	1.36	4.18	0.6	2.3
$\Sigma_{\mu m oh}$	мг/л	20.3	27.0	20.2	24.2	30.6	228	192	111	216	22.7	92	11.9	17
NH_4^+	мкгN/л	—	2.6	11	1	170	17	468	132	135	238	306	10	12
NO ₃	мкгN/л	_	200	64	63.5	3315	7400	3900	1927	4552	663	1633	87	2
N _{общ}	мкгN/л	_	_	94	96	_	7765	4090	3258	5754	_	2153	175	248
PO_{4}^{3-}	мкгР/л	-	3.1	1	3.5	1750	1420	2487	1121	1895	250	217	1	0.75
Робщ	мкгР/л	_	_	8	5.5	—	1590	2890	1720	2675	_	249	4	8
ХПК _{Mn}	мгО/л	_	_	1.03	0.81	—		1.59	1.38	2.22	_	1.88	0.55	8.47
Сорг	мгС/л	_	3.1	2.34	2.17	_	3.0	2.76	2.6	3.25	_	3.0	1.97	8.02
Si	мг/л	8.0	_	2.03	2.45	12	4.7	4.1	3.26	3.75	8.0	2.9	1.45	1.49
Al	мкг/л	294	22	316	110	339	1125	880	2717	1780	188	91.0	41.0	62
Fe	мкг/л	100	4.8	63	18.4	600	370	320	591	685	100	29.7	8.9	105
Cu	мкг/л	—	0.2	1.2	0.85	—	6.0	5.5	9.0	9.25	—	1.5	0.60	0.7
Ni	мкг/л	—	0.4	0.3	0.6	—	1.9	2.9	1.6	2.7	—	0.1	0.51	0.6
Co	мкг/л	—	< 0.1	0.14	< 0.1	< 0.1		0.55	1.7	1.95	—	—	0.17	0.20
Zn	мкг/л	_	0.1	2.8	0.55	—	4.0	3.3	6.6	6.7	_	2.0	1.88	1.7
Mn	мкг/л	0	0.1	7.8	1.45	_	20	19	44.5	34	0	1.0	1.10	6.4
Sr	мкг/л	_	56	59	72	_	344	236	305	377	_	_	43	14
Cr	мкг/л	_	< 0.1	1.4	0.2	0.4		0.3	0.9	0.35	_	_	0.28	0.2
Cd	мкг/л	_	< 0.01	< 0.01	0.01	_	0.33	0.84	0.01	0.02	_	0.23	0.05	0.05

Таблица 1. Гидрохимические показатели оз. Б. Вудъявр и его главных притоков и медианные значения показателей Хибинских озер (ХО) и озер восточной части Мурманской области (МО)

Примечание. χ – электропроводность, $\Sigma_{ион}$ – минерализация. Источники: ¹ – Каныгина, 1940; ² – Кашулин и др., 2008; ³ – Даувальтер и др., 2022; ⁴ – Кашулин и др., 2010.

Интенсивное загрязнение оз. Б. Вудъявр уже к концу 30-х гг. прошлого века обусловило значительные изменения качества его вод. Однако уже тогда было сложно оценить в полной мере эти изменения из-за отсутствия достоверной информации о качестве вод в "доиндустриальный" период. А.В. Каныгина (1939) писала, что только по аналогии с оз. М. Вудъявр, можно предполагать, каков был природный химический состав воды в оз. Б. Вудъявр. Если раньше озера Б. и М. Вудъявр по химическому составу, вероятно, особо не отличались, то в к концу 1930-х гг. поступающие в оз. Б. Вудъявр соединения азота и фосфора, кремнекислота и другие вещества загрязнили озеро и создали для гидробионтов условия, отличные от прежних (табл. 1). Вода в оз. Б. Вудъявр была сла-

1017

бо минерализована — от 30 до 40 мг/л. Активная реакция воды в зимнее время являлась нейтральной (pH 6.7—6.8), летом при цветении воды она переходила в щелочную и достигала 9.75. Окисляемость воды в зимний период была несколько выше 1 мгO₂/л. Летом при массовом отмирании фитопланктона из-за выделения ими органических веществ в воду окисляемость увеличилась до 4 мгO₂/л. Зимой нитриты отсутствовали в воде, а летом имелись в виде слабых следов. Нитраты в воде оз. Б. Вудъявр появлялись осенью, присутствовали зимой (0.15–0.2 мгN/л) и исчезали летом, во время цветения воды.

Максимальная нагрузка на оз. Б. Вудъявр и на южную часть Большой Имандры приходится на конец 1980-х гг., когда АО "Апатит" произвело более 20 млн т апатитового концентрата (Барабанов и др., 1999). В начале 1990-х гг. после развала СССР и наступления экономического кризиса производство концентрата упало более чем в 3 раза, и в последние годы оно держится на уровне 10 млн т (Кашулин и др., 2008). Гидрохимический состав относительно незагрязненной р. Вудъяврйок в 1990-е гг. по сравнению с 1930-ми гг. мало изменился – минерализация и содержание главных ионов незначительно увеличилось, в то время как многие гидрохимические показатели р. Юкспоррйок увеличились на порядок (табл. 1). В 1990-е гг. по сравнению с 1930-ми гг. отношение эквивалентных концентраций $\left[HCO_{3}^{-}\right]/\left[SO_{4}^{2-}\right]$ в воде р. Вудъяврйок уменьшилось с 8 до 5.5, а отношение $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ увеличилось почти в 2 раза (с 1 до 1.9). Перемены в анионном составе воды р. Юкспоррйок еще значительнее — отношение $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ уменьшилось с 3.9 до 1.2, а $[SO_4^{2-}]/[CI^-]$ увеличилось с 0.65 до 13. Отношение суммы ионов щелочноземельных металлов к сумме ионов шелочных металлов в воде р. Вудъяврйок более чем за полвека уменьшилось почти в 2 раза (с 0.27 до 0.14), в то время как в р. Юкспоррйок оно снизилось более, чем в 5 раз (с 1.05 до 0.20). В фоновых озерах Мурманской области соотношение $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[Na^+ + K^+]$ в среднем близко к единице (Кашулин и др., 2008). В воде оз. Б. Вудъявр также зафиксированы существенные изменения соотношения между ионами - отношение главных анионов $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ уменьшилось с 6.4 до 1.8, $[SO_4^{2-}]/[CI^-]$ увеличи-лось с 0.8 до 3, а $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[Na^+ + K^+]$ снизилось с 0.58 до 0.22. Эти изменения в составе главных ионов в основном связаны с резким увеличением содержания SO₄²⁻ и щелочных металлов в сточных водах АО "Апатит" (доля SO₄²⁻ в анионном составе рудничных вод увеличилась до 65%, а Na⁺ в катионном составе до 81%, (Кашулин и др., 2008), а также с деятельностью комбината "Североникель", проявляющейся в увеличении выпадения $SO_4^{2^-}$ на водосборы озер (Моисеенко и др., 2015, 2020).

Вертикальное распределение гидрохимических показателей оз. Б. Вудъявр

В конце зимнего периода, когда на поверхности озера лежит лед толщиной до 1 м, в толще воды оз. Б. Вудъявр прослеживается четкая вертикальная стратификация, связанная с особенностями питания озера (рис. 2). Река Вудъяврйок поставляет в озеро относительно незагрязненные воды из оз. М. Вудъявр, а р. Юкспоррйок – загрязненные рудничные воды и стоки промышленной площадки АО "Апатит". Вследствие наличия ледяного покрова и отсутствия ветрового волнения, в водной толще озера перемешивание вод двух главных притоков затруднено, и происходит раздельное течение вод с различными физико-химическими свойствами к истоку р. Б. Белая. По поверхности озера ближе к ледяному покрову распространяются низкоминерализованные воды из р. Вудъяврйок с температурой близкой к 0°С, и поэтому имеющие меньшую плотность, а в придонных слоях озера движутся более минерализованные воды р. Юкспоррйок с температурой +2...+3°С и поэтому более плотные, так как известно, что температура максимальной плотности пресной воды +4°С. Ранее проведенными исследованиями (Кашулин и др., 2008) установлено, что минерализация рудничных вод, поступающих в систему р. Юкспоррйок, достигает значений выше 1 г/л, т.е. они переходят в категорию солоноватых по классификации О.А. Алекина (1970). В устье р. Юкспоррйок в месте впадения в оз. Б. Вудъявр минерализация воды в зимнее время превышает 200 мг/л, что сопоставимо с минерализацией придонных слоев воды озера. Минерализация воды р. Вудъяврйок в настоящее время соответствует природному состоянию и находится в пределах 20-25 мг/л (табл. 1). В результате вертикального распределения потоков из двух притоков озера значения рН и минерализации, содержание главных ионов и соединений азотной и фосфорной группы, микроэлементов в придонном слое толщи воды оз. Б. Вудъявр выше в 2-3 раза по сравнению с поверхностным слоем (рис. 2). Подобная стратификация химического состава воды в зимний период отмечается в водоемах системы р. Кенти (Республика Карелия), что связано с распространением техногенных вод Костомукшского ГОКа, как более тяжелых, в придонных слоях, а речных вод с водосбора, как более легких, – в поверхностных (Лозовик, Галахина, 2017).



Рис. 2. Вертикальное распределение гидрохимических показателей оз. Б. Вудъявр в апреле (1) и июле 2018 г. (2).

При добыче апатит-нефелиновых руд на АО "Апатит" используют азотсодержащие взрывчатые вещества, которые значительно увеличивают содержание в поверхностных водах азотных соединений. Содержание NO₃⁻ в придонном слое воды оз. Б. Вудъявр более чем 3 раза выше, чем в поверхностном слое, как и главных ионов (рис. 2). Содержание NO_3^- сопоставимо с концентрацией таких главных ионов, как Cl⁻ и Ca²⁺, и на порядок выше, чем Mg²⁺, т.е. нитрат-ион в воде оз. Б. Вудъявр входит в разряд главных ионов. Содержание NO_3^- ,

так же как и NH_4^+ и N_{obm} , в воде р. Вудъяврйок на два порядка меньше, чем в воде оз. Б. Вудъявр (Кашулин и др., 2019). Подобная закономерность в оз. Б. Вудъявр выявлена в распределении соединений другого биогенного элемента — фосфора. Содержание PO_4^{3-} и P_{obm} в придонном слое воды на порядок выше, чем в поверхностном. Это содержание также на два порядка выше, чем в воде р. Вудъяврйок.

Главным рудным минералом Хибинских апатит-нефелиновых месторождений является фторапатит (Ca₅(PO₄)₃F), который при выветривании поставляет в природные воды, в том числе и поверхностные, соединения Р, Са, а также F в повышенных концентрациях (Кашулин и др., 2008). Апатит содержит также примеси Sr, Al, Mn, Fe, Th, карбоната кальция, редкоземельных элементов. Поэтому вышеописанная закономерность наблюдается и в распределении щелочноземельного металла Sr, который в придонном слое воды оз. Б. Вудъявр более чем в 20 раз превышает содержание этого металла в фоновых озерах восточной части Мурманской области (Кашулин и др., 2010). Концентрация Sr в р. Юкспоррйок находится в диапазоне 370-510 мкг/л. Распределение Mn, Fe, Al в зимний период подобно распределению Sr, при котором происходит увеличение содержания ко дну озера, что подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции между этими элементами (r = 0.85 - 0.99). Увеличение содержания Al по направлению ко дну озера объясняется также высокими (до щелочных) значениями pH воды, при которых Al приобретает повышенную миграционную способность. Дефицит О₂ в придонных слоях воды вследствие микробиологического разложения органического материала в зимнее время способствует восстановлению Mn и Fe до степени окисления +2, при которой ионы этих металлов более растворимы, чем ионы с большей степенью окисления (Никаноров, 2001). В придонном слое воды оз. Б. Вудъявр в зимнее время содержание этих металлов в 2-3 раза выше, чем в поверхностном слое (рис. 2).

Молибденит MoS_2 и другие минералы Мо присутствуют в пегматитах и мельтейгит-уртитах Хибинского горного массива и распространены очень широко (Сулименко и др., 2017). В воде оз. Б. Вудъявр обнаружено присутствие Мо в количествах, в несколько раз превышающих фоновые (Сулименко и др., 2017).

Несмотря на высокие концентрации соединений биогенных элементов в оз. Б. Вудъявр, содержание органических веществ (цветность, ХПК_{Мп} и С_{орг}) в воде оз. Б. Вудъявр (табл. 1) меньше, чем в озерах восточной части Мурманской области (Кашулин и др., 2010). Это связано со слабым развитием почвенного покрова водосбора озера и малой продуктивностью наземных экосистем на водосборной площади, поставляющих аллохтонный органический материал в озеро, и с тем, что водные массы оз. Б. Вудъявр формируются за счет поверхностного стока с промышленной и городской территории, в меньшей степени покрытой почвенно-растительным слоем по сравнению с природными условиями, что уменьшает поступление аллохтонного органического материала.

Летом вследствие волнового перемешивания водных масс озера происходит выравнивание гидрохимических показателей, но характерная для зимней стратификации закономерность увеличения содержания в придонных слоях воды сохраняется (рис. 2). Это касается в первую очередь главных ионов и биогенных элементов (NO_3^- , $N_{oбщ}$, PO_4^{3-} и $P_{oбш}$), некоторых микроэлементов (Sr, Mn). В пик вегетационного периода наблюдается отличная от зимней стратификации картина распределения величины pH и содержания органического вещества ($X\Pi K_{Mn}$ и C_{opr}), – в поверхностных слоях происходит увеличение этих показателей, что связано с интенсификацией образования первичной продукции.

Сезонная динамика гидрохимического состава оз. Б. Вудъявр

Динамика гидрохимических показателей описана на основе мониторинга в период 2001–2012 гг., в который осуществлялся регулярный отбор проб воды. В зимний период в отсутствие активной вегетации и распространения по поверхности озера главным образом водных масс р. Вудъяврйок, величины рН воды варьируют в небольшом диапазоне (7.3–7.6) (рис. 3). К концу зимы значения рН увеличиваются, потому что продукционные процессы начинаются при наличии ледяного покрова в солнечные дни и в условиях увеличивающейся их продолжительности (Денисов и др., 2009). В условиях открытой воды с наступлением активного вегетационного периода происходит резкое увеличение значений рН воды до максимального значения 9.5 в июле, что связано с потреблением большого количества СО2 и смещением значений рН в сторону щелочных (Никаноров, 2001). В этот период изменения величины рН находится в зависимости от местных метеорологических условий, в основном, от температуры и облачности (Денисов и др., 2009). Чем выше температура воды и меньше облачность, тем интенсивнее идет процесс образования первичной продукции. В придонных слоях озера идет снижение значений рН воды вследствие микробиологического разложения органического материала с выделением СО2 и сдвигом карбонатного равновесия в сторону образования НСО₃ (Никаноров, 2001).



Рис. 3. Сезонная динамика гидрохимических показателей оз. Б. Вудъявр в 2006 и 2007 гг.

Ионный состав воды озер характеризуется неоднородностью как по акватории, так и по глубине (Никаноров, 2001). Довольно значительные флуктуации главных ионов происходят зимой во время наличия ледового покрова и с его сходом и наступлением периода весенней гомотермии, когда происходит интенсивное перемешивание воды (рис. 3). Во время летней межени вследствие влияния шахтных сточных вод происходит стабилизация минерализации воды (в пределах 100 мг/л) и содержания главных ионов. Минерализация воды оз. Б. Вудъявр в зимнее время, как правило, меньше, чем в летнее (рис. 3), что связано с влиянием вод р. Вудъяврйок на поверхностные слои воды озера в зимнее время.

В содержании биогенных элементов происходят изменения, подобные описанным ранее для величины pH. Концентрации Si в период ледового покрова достигают наибольших значений, а с наступлением вегетационного периода происходит резкое снижение содержания Si, который потребляется диатомовыми водорослями для образования створок (рис. 3). Сезонная динамика соединений азотной группы отличается. Содержание NH₄⁺ в зимнее время незначительное (единицы мкг/л). но с наступлением вегетационного периода (даже в период наличия ледяного покрова) происходит увеличение содержания вначале до десятков, а потом до сотен мкг/л в летний период (рис. 3). Вероятно, это связано с усиливающимся разложением органического вещества и образованием NH_4^+ в летнее время. Содержание NO_3^- в зимнее время варьирует в больших пределах от 650 до 3000 мкг/г в зависимости от содержания его в рудничных стоках (рис. 3). Летом концентрация $NO_3^$ стабилизируется около значения 2000 мкг/г. Аналогичная закономерность проявляется в динамике содержания PO_4^{3-} — зимой варьирует в широ-ких пределах (170—680 мкг/г), а летом находится вблизи значений 400-500 мкг/л (рис. 3). Стабилизация содержания NO₃⁻ и PO₄³⁻ в летнее время связана с их потреблением фитопланктоном в период вегетации. Показатели содержания органического вещества в летний период закономерно увеличиваются в несколько раз по сравнению с зимним периодом – $X\Pi K_{Mn}$ с 1 до 5 мг/л и C_{opr} с 2 до 5 мг/л (рис. 3), что связано с интенсификацией продукционных процессов в озере.

Значительные колебания содержания в зимнее время характерно и для микроэлементов, особенно для Cu и Ni (рис. 3). В летнее время происходит некоторое выравнивание содержания микроэлементов, как минерализации и главных ионов. Летом содержание Al увеличивается параллельно с ростом значений pH воды, так как растворимость и миграционная способность этого микроэлемента напрямую зависит от кислотно-щелочных условий (Никаноров, 2001).

Фитопланктон и трофический статус вод оз. Б. Вудъявр

Всего за период наблюдений в составе сообществ фитопланктона было выявлено 131 таксон водорослей и цианопрокариот рангом ниже рода. из них: Cyanobacteria – 15, Bacillariophyta – 87, Chrysophyceae -2, Chlorophyta -12, Charophyta -8, Dinophyceae -1, Cryptophyta -3, Xantophyta -1, Euglenozoa – 2. Видовой состав, структура и количественные показатели сообществ фитопланктона водоема значительно отличаются от условно фоновых. В фитопланктоне озер Хибинского массива и прилегающих территорий, не подверженных загрязнению стоками апатитовой промышленности, по численности и биомассе преобладают диатомовые водоросли, позиции субдоминантов обычно занимают золотистые и (или) харовые водоросли при этом уровень летней биомассы составляет 0.81 (0.02–3.48) г/м³, а содержание Chla – 0.90 (0.00-6.42) мг/м³что соответствует олиготрофному статусу (Денисов, 2010; Кашулин и др., 2008).

Средний уровень биомассы фитопланктона в оз. Б. Вулъявр – 2.87 (0.00–41.2) г/м³, что соответствует β-мезотрофному статусу и на порядок превосходит фоновые значения. В фитопланктоне по численности, биомассе и видовому богатству доминируют диатомовые водоросли (до 100%), сравнительно высока доля зеленых водорослей (до 32.4%) и цианобактерий (до 10.5%), что является следствием трофической нагрузки на экосистему водоема. Массовыми видами диатомей являются типичные представители эвтрофируемых osep: Stephanodiscus hantzschii Grun., Fragilaria vaucheriae (Kütz.) Peters., F. capucina Desm. Среди цианобактерий были выявлены таксоны, способные вызывать "цветение" вод: Microcystis aeruginosa (Kütz.) Kütz., Pseudanabaena limnetica (Lemm.), P. catenata Lauterb., Planktothrix isothrix (Skuja) Кот. Et Komark (Давыдов, Шалыгин, 2009).

Сезонная динамика фитопланктона в течение периода открытой воды характеризуется одним ярко выраженным максимумом биомассы, приходящимся на июль, за счет развития диатомовых водорослей (рис. 4). В период максимального развития фитопланктона наблюдались самые высокие за сезон значения рН наряду со снижением концентрации общего азота и нитратов в воде в результате активного потребления водорослями. Основу биомассы составляли диатомовые водоросли, что объясняет снижение содержания кремния в период увеличения биомассы диатомового планктона (рис. 4). Для цианопрокариот большое значение имеет аммонийный азот (Domingues et al., 2011). Снижение концентрации

NH₄⁺ в летний период совпадал с максимумом биомассы цианопрокариот (рис. 3 и 4). Соединения фосфора не являются лимитирующими факторами



Рис. 4. Сезонная динамика биомассы фитопланктона и некоторых гидрохимических показателей оз. Б. Вудъявр (2007 г).

для развития фитопланктона в оз. Б. Вудъявр – их концентрации практически не уменьшались в период летнего максимума развития фитопланктона. Сточные воды апатитовых рудников круглый год содержат избыточное количество фосфора, доступного для фитопланктона. Среднее содержание Chla в планктоне – 9.02 (0.00–49.4) мг/м³, что многократно превосходит фоновые концентрации и соответствует β -мезотрофному статусу вод. Сезонная динамика Chla по результатам четырехлетних наблюдений демонстрирует схожий с биомассой сценарий, с вы-



Рис. 5. Динамика содержания хлорофилла "а" (мг/м³) в планктоне оз. Б. Вудъявр (2005–2008 гг.) и трофический статус вод: α-ο – α-олиготрофный; β-ο – β-олиготрофный; α-м – α-мезотрофный; β-м – β-мезотрофный; α-э – α-эвтрофный; β-э – β-эвтрофный; г-э – гиперэвтрофный.

раженным июльским максимумом, совпадающим с пиком биомассы (рис. 5). Для озера характерно резкое увеличение содержания Chla, которое происходит сразу после вскрытия водоема ото льда в начале июня. В зависимости от метеорологических условий года, максимальная концентрация Chla в период наблюдений варьировала от 21.9 до 49.4 мг/м³. Таким образом, в период максимального развития фитопланктона трофический статус вод может достигать гиперэвтрофного (рис. 5). С учетом высокой скорости происходящих изменений, большое значение для фиксации максимальных концентраций Chla имеет частота отбора проб.

Основные факторы, определяющие экологическое состояние оз. Б. Вудъявр

Как показывают результаты кластерного анализа, биогеохимические процессы в оз. Б. Вудьявр во многом определяются составом сточных вод апатитовых рудников. Анализ позволил выделить несколько групп взаимосвязанных показателей. Фосфорная нагрузка на водоем ($P_{oбщ}$ и PO_4^{3-}) наряду с главными катионами щелочных металлов (Na^+ , K^+) и анионом HCO_3^- в основном определяют общую минерализацию и, соответственно, величину электропроводности (рис. 6, I). Другая группа показателей включает содержание главных катионов щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , суммарное содержание которых в пять раз меньше, чем щелочных металлов) наряду с главными анионами (SO_4^{2-} , Cl^-), а также содержание общего азота и NO_3^- , от которых зависит

такой показатель содержания органического вещества, как цветность воды озера (рис. 6, II). В отдельную группу выделились содержания микроэлементов и Si, входящих, преимущественно, в состав сточных вод апатитового производства, а также поступающих в водоем в ходе естественноприродных геохимических процессов формирования вод под влиянием коренных пород Хибинского горного массива (рис. 6, III). Результаты кластерного анализа также подтверждают тесную связь между содержанием Chla и pH воды в течение периода открытой воды (рис. 6, IV). Эта же группа показателей определяет продукционные процессы и количество органического вещества в воде (Сорг и ХПК_{Мп}). Как было отмечено ранее, большое значение для жизнедеятельности фито-

планктона в озере имеют ионы NH₄⁺. Связь элементов этой группы с концентрацией Cd может быть связана с его биохимической ролью в метаболизме фитопланктона. Так, была показана стимулирующая функция малых концентраций Cd для ряда физиологических процессов, включая ферментативную активность, у зеленых (Cheng et al., 2016) и диатомовых (Masmoudi et al., 2013) водорослей. Для преобладающих в оз. Б. Вудъявр диатомовых водорослей содержание Cd может быть одним из факторов, стимулирующих увеличение Chla, что было показано авторами (Mu et al., 2018). Для морских видов диатомовых водорослей было показано, что Cd способен функционально замещать Zn в составе фермента карбоангидраза для фиксации неорганического углерода для фотосинтеза (Lane et al., 2005; Xu et al., 2008). Можно предположить определенную биохимическую



Рис. 6. Результаты кластерного анализа и основные группы параметров, определяющих качество вод оз. Б. Вудъявр (Эл-ть – электропроводность, мкСм/см; Мин. – минерализация, мг/л; Цвет. – цветность, °*Pt*).

роль Cd и для пресноводных диатомей, с учетом того, что в период максимального развития фитопланктона в июле содержание Zn в воде было сравнительно невысоко (табл. 1, рис. 2).

Экологическое состояние водоема является результирующим двух основных взаимосвязанных факторов – антропогенного загрязнения стоками апатитовой промышленности и уровнем развития продукционных процессов, что подтверждают результаты анализа главных компонент (рис. 7). Так, оба эти фактора объясняют 63.3% общей дисперсии. Первый, наиболее значимый фактор, выражает величину антропогенной нагрузки на экосистему водоема, напрямую определяющей концентрации главных ионов, Nобш и минерализации вод. Второй, менее значимый, включает комплекс показателей, положительно связанных с продукционными процессами: содержание Chla, C_{opr} , NH_4^+ , pH, Cd, и отрицательно – с концентрацией Si и Zn (рис. 7а). Содержание Робии, PO_4^{3-} , HCO_3^{-} одинаково зависит от совместного воздействия двух главных факторов.

Проекция дней отбора проб на пространство двух главных факторов позволяет сгруппировать периоды сезона со схожими биогеохимическими

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

условиями (рис. 76). Так, результаты анализа главных компонент подтверждают выравнивание гидрохимических показателей летом (июль–август) и демонстрируют существенное отличие химического состава вод подо льдом (март–апрель). Весной и в начале лета биогеохимические процессы могут существенно различаться по годам, что определяется различными сроками начала половодья и активацией продукционных процессов (рис. 76).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Апатит-нефелиновые месторождения Хибинского щелочного массива относятся к крупнейшим в мире месторождениям фосфатного сырья с суммарными разведанными запасами P_2O_5 (с содержанием в рудах 7.5—17.5%) свыше 800 млн т. С конца 20-х гг. прошлого столетия началась их добыча и переработка, а также строительство г. Кировска и близлежащих поселков, что повлекло за собой трансформацию всех природных комплексов региона, включая многофакторное загрязнение водных объектов. Масштабное извлечение и переработка апатит-нефелиновых руд значительно изменили естественные биогеохимические



Рис. 7. Результаты ординации методом главных компонент в пространстве двух первых факторов на основе данных о сезонных изменениях химического состава вод оз. Б. Вудъявр (2006–2007 гг.): (а) – показателей качества вод, (б) – дат отбор проб.

циклы химических элементов, входящих в их состав. В результате ведения горнотехнических работ в природные воды поступают повышенные концентрации химических элементов и соединений, которые в ряде случаев приобретают токсичные свойства для водных организмов. Химический состав воды оз. Б. Вудъявр претерпел значительные перемены вследствие трансформации гидрологического и гидрохимического режимов в результате поступления сточных вод промышленных предприятий АО "Апатит" и коммунально-бытовых стоков, застройки городской территории, прокладывания подземных и наземных коммуникаций, выведения части поверхностного стока из баланса водоемов. Значительно возросла минерализация воды оз. Б. Вудъявр, величина рН, содержание соединений азота и фосфора. Установлена четкая вертикальная гидрохимическая стратификация вследствие распределения потоков воды от двух главных притоков оз. Б. Вудъявр, при которой гидрохимические показатели в придонном слое воды оз. Б. Вудъявр выше в 2-3 раза по сравнению с поверхностным слоем. Результатом резкого увеличения содержания биогенных элементов (на два порядка по сравнению с доиндустриальным) в воде озера является интенсивное развитие процессов эвтрофирования. Средний уровень биомассы фитопланктона в оз. Б. Вудъявр соответствует β-мезотрофному статусу и на порядок превосходит фоновые значения. В фитопланктоне по численности, биомассе и видовому богатству доминируют диатомовые водоросли, также сравнительно высока доля зеленых водорослей (до 30%) и цианобактерий (до 10%), способных вызывать цветение и токсичное загрязнение вод. Массовыми видами диатомей являются типичные представители эвтрофируемых озер. Сезонная динамика фитопланктона в течение периода открытой воды характеризуется одним ярко выраженным максимумом биомассы, приходящимся на июль, за счет развития диатомовых водорослей. На развитие фитопланктона большое значение оказывают величина рН, содержание соединений кремния и азота, выявлена стимулирующую роль Cd. Экологическое состояние оз. Б. Вудъявр является результирующим двух основных взаимосвязанных факторов – антропогенного загрязнения стоками апатитовой промышленности и уровнем развития пролукционных процессов.

Авторы благодарят сотрудников ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы) и частично поддержана из средств грантов РФФИ №№ 18-05-60125 (химический анализ) и РНФ № 19-77-10007 (интерпретация результатов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. (1970) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.

Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. (1999) Гигант в Хибинах. М.: Руда и металлы, 287 с.

Виноградова А.А., Котова Е.И., Топчая В.Ю. (2017) Атмосферный перенос тяжелых металлов в районы

Севера Европейской территории России. География и природные ресурсы. (1), 108-116.

ГОСТ 17.1.3.07—82 (2010) Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков // Контроль качества воды: Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ.

Давыдов Д.А., Шалыгин С.С. (2009) Цианопрокариоты планктона озера Большой Вудъявр (Кольский п-ов) Биологическое разнообразие северных экосистем в условиях изменяющегося климата: тезисы докл. междун. науч. конф. Апатиты: Изд-во К&М, 36-37.

Даувальтер В.А. (2020) Геохимия озер в зоне влияния Арктического железорудного предприятия. *Геохимия*. **65**(8), 797-810.

Dauvalter V.A. (2020) Geochemistry of Lakes in a Zone Impacted by an Arctic Iron-Producing Enterprise. *Geochem. Int.* **58**(8), 933-946.

Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. (2022) Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер Хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды. *Геохимия* **67** (6), 559–575.

Dauvalter V.A., Denisov D.B., Dinu M.I., Slukovskii Z.I. (2022) Biogeochemical Features of Functioning of Small Arctic Lakes of the Khibiny Mountains under Climatic and Environmental Changes. *Geochem. Int.* **60** (6), 560–574.

Денисов Д.Б. (2010) Экологические особенности водорослевых сообществ разнотипных субарктических водоемов. Вестник Кольского научного центра РАН. (1), 48-55.

Денисов Д.Б., Кашулин Н.А., Терентьев П.М., Валькова С.А. (2009) Современные тенденции изменения биоты пресноводных экосистем Мурманской области. *Вестник МГТУ.* **12**(3), 525-538.

Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. (2016) Экологические особенности перифитона и зообентоса водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров). *Вестник МГТУ*. **19**(1/2), 165-175.

Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. (2018) Водорослевые сообщества и макрозообентос водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров). Вестник Кольского научного центра РАН. **10**(1), 23-35.

Каныгина А.В. (1939) Гидробиологическое и гидрохимическое исследование озера Большой и Малый Вудъявр. Апатиты: Кольская научно-исследовательская база АН СССР, 206 с. (Фонды ФИЦ КНЦ РАН, № 105).

Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, ч. 1. 250 с., ч. 2. 282 с.

Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. (2010) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, ч. 1. 249 с., ч. 2. 128 с. Кашулин Н.А., Беккелунд А., Даувальтер В.А., Петрова О.В. (2019) Апатитовое горно-обогатительное производство и эвтрофирование арктического озера Имандра. *Арктика: экология и экономика*. **35**(3), 16-34.

Китаев С.П. (2007) Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск, Изд-во Карельского НЦ РАН, 394 с.

Лозовик П.А., Галахина Н.Е. (2017) Изменение химического состава воды системы р. Кенти в результате техногенного влияния. *Труды Карельского научного центра РАН*. (3), 21-35.

Методы экологических исследований водоемов Арктики (2019) / С.С. Сандимиров [и др.]. Мурманск: Издво МГТУ, 180 с.

Минеева Н.М. (2004) *Растительные пигменты в воде* волжских водохранилищ. М.: Наука, 156 с.

Моисеенко Т.И. (2015) Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб. *Геохимия*. (3), 222-233.

Moiseenko T.I. (2015) Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochem. Int.* **53**(3), 213-223.

Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. (1996) Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 263 с.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2015) Формирование химического состава вод Мурманской области в условиях функционирования горнорудных и металлургических производств. *Арктика: экология и экономика*. **20**(4), 4-13.

Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А., Хорошавин В.Ю. (2020) Геохимические закономерности распространения элементов в водах озер арктических регионов. *Геохимия*. **65**(6), 521-532.

Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Y. (2020). Geochemical features of elements distributions in the lake waters of the Arctic region. *Geochem. Int.* **58** (6), 613-623.

Никаноров А.М. (2001) Гидрохимия. СПб.: Гидромете-издат, 444 с.

Павлова А.С., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Терентьев П.М., Кашулина Т.Г., Даувальтер В.А. (2019) Распределение химических элементов между компонентами экосистемы арктического озера Большой Вудъявр (Хибины, Мурманская область). Сибирский экологический журн. (3), 348-366.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений (1992) / В.А. Абакумов [и др.]. СПб.: Гидрометеоиздат, 318 с.

Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. (2017) Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ, 148 с.

Терентьев П.М., Кашулин Н.А., Зубова Е.М. (2017) Роль европейской корюшки Osmeruseperlanus (Linnaeus) в структуре ихтиофауны бассейна оз. Имандра (Мурманская область). *Труды ЗИН*. **321**(2), 228-243.

Ферсман А.Е. (1968) Наш апатит. М.: Наука, 136 с.

Cheng J., Qiu H., Chang Z., Jiang Z., Yin W. (2016) The effect of cadmium on the growth and antioxidant re-sponse

for freshwater algae Chlorella vulgaris. Springer Plus. 5(1290).

Determination of photosynthetic pigments in sea water (1996) / Rep. of SCOP-UNESCO Working Group 17. Paris: UNESCO, 9-18.

Domingues R.B., Barbosa A.B., Sommer U., Galvão H.M. (2011) Ammonium, nitrate and phytoplankton interactions in a freshwater tidal estuarine zone: potential effects of cultural eutrophication. *Aquat. Sci.* **73**, 331-343.

Gregurek D., Melcher F., Pavlov V.A., Reimann C., Stumpf E.F. (1999) Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Miner. Petrol.* **65**, 87-111.

Guiry M.D., Guiry G.M. (2021) AlgaeBase. World-wide electronic publication. National University of Ireland, Galway, URL: http://www.algaebase.org (дата обращения 21.01.2021).

Intercomparison–2016 (2016) 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO_3 –N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 72 p.

Karlson B., Cusack C., Bresnan E. (2010) Microscopic and molecular methods for quantitative phytoplankton analysis. Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides 55. Paris: UNESCO, 114 p.

Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Terentjev P.M., Kashulin A.N. (2017) Select-

ed aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia. J. Environ. Science and Health, Part A. 52(9), 921-929.

Lane T.W., Saito M.A., George G.N., Pickering I.J., Prince R.C., Morel F.M.M. (2005) A cadmium enzyme from a marine diatom. *Nature*. **435**, 42.

Masmoudi S., Nguyen-Deroche N., Caruso A., Ayadi H., Morant-Manceau A., Tremblin G. (2013) Cadmium, Copper, Sodium and Zinc Effects on Diatoms: from Heaven to Hell – a Review. *Cryptogamie, Algologie.* **34**(2), 185-225.

Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. (2019) Aquatic environment and anthropogenic factor effects on distribution of trace elements in surface waters of European Russia and Western Siberia // Environ. Res. Lett. **14**, 065010.

Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu. (2020) Water Chemistry of Arctic Lakes under Airborne Contamination of Watersheds // *Water* **12**, 1659.

Mu W., Chen Y., Liu Y., Pan X., Fan Y. (2018) Toxicological effects of cadmium and lead on two freshwater diatoms. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **59**, 152-162.

Standard method for examination for water and wastewater (1999). 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA, 2671 p.

Xu Y., Feng L., Jeffrey P.D., Shi Y., Morel F.M.M. (2008) Structure and metal exchange in the cadmium carbonic anhydrase of marine diatoms. *Nature*. **452**, 56-61.

As-СОДЕРЖАЩИЙ ФОСФОСИДЕРИТ ИЗ ЧИЛИ (РАЙОН КОПЬЯПО, АТАКАМА)

© 2022 г. Ю. Д. Гриценко^{а, b}, М. Ф. Вигасина^а, С. К. Дедушенко^с, Д. А. Ксенофонтов^а, Л. В. Мельчакова^а, Л. П. Огородова^{а, *}

^а Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

^сМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

Ленинские Ѓоры, 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2022 г. После доработки 10.03.2022 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

As-содержащий (3–9 мас. % As₂O₅) фосфосидерит (Атакама, Чили) был исследован методами порошковой рентгенографии, термического и микрозондового анализа, ИК, КР и мессбауэровской спектроскопии. Усредненная формула изученного фосфосидерита, рассчитанная на два катиона, имеет вид: $(Fe_{0.96}^{3+}Al_{0.04})[(P_{0.94}As_{0.06})O_4] \cdot 2.02H_2O$. Методом порошковой рентгенографии определены параметры моноклинной ячейки As-содержащего фосфосидерита: a = 5.3258(6) Å, b = 9.8003(11) Å, c = 8.7116(9) Å, $\beta = 90.64(1)^\circ$. Установлено изоморфное замещение As \rightarrow P в тетраэдрической позиции.

Ключевые слова: фосфосидерит, мессбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, порошковая рентгенография, термический анализ, микрозондовый анализ DOI: 10.31857/S0016752522100041

ВВЕДЕНИЕ

Фосфосидерит, водный фосфат трехвалентного железа $Fe^{3+}PO_4 \cdot 2H_2O$ — относительно редкий минерал, открытый в 1890 г. в окисленных железных рудах месторождения Кальтерборн (Северный Рейн-Вестфалия, Германия) и названный по его основным компонентам — фосфору и железу. Фосфосидерит является моноклинной (пространственная группа $P2_1/n$) полиморфной модификацией ромбического штренгита (пространственная группа *Pbca*), изоструктурного скородиту $Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$.

Фосфосидерит встречается в гранитных пегматитах в качестве продукта преобразования трифилина, может быть составной частью коры выветривания и почвы; образует псевдоморфозы по костным фрагментам и раковинам моллюсков. Проявления фосфосидерита известны в Чили, Бразилии, Аргентине, Германии, Португалии и США. Предполагается наличие водных фосфатов железа, в частности, штренгита и фосфосидерита, на поверхности Марса (Lane et al., 2008; Dyar et al., 2014). Структура фосфосидерита (Мооге, 1966) представлена изолированными металлоцентрированными кислородными октаэдрами, связанными друг с другом через PO₄-тетраэдры, образующими, таким образом, трехмерный каркас. Две молекулы воды связаны с каждым октаэдром в конфигурации *cis*-Fe(O_p)₄(O_h)₂, где O_p — кислород группы (PO₄)³⁻, а O_h — кислород самой молекулы воды. Каждый кислород группы (PO₄)³⁻ связан с одним атомом фосфора и с одним атомом железа.

Для фосфосидерита характерны изоморфные замещения в позиции катиона $Fe^{3+} \leftrightarrow Al c$ образованием в ряде случаев зональных кристаллов изоморфного ряда фосфосидерит—метаварисцит $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ (Lamoso, Atencio, 2017) и в тетраэдрической позиции $P^{5+} \leftrightarrow As^{5+}$ (Bolanz et al., 2016).

Физико-химические исследования (определение параметров ячейки, рамановская, инфракрасная и мессбауэровская спектроскопии) водного фосфата железа, описанные в опубликованной литературе, выполнены главным образом на синтезированных соединениях (Arlidge et al., 1963; Song et al., 2002; Reale et al., 2003; Ait-Salah et al., 2005; Zaghib Yulien, 2005; Alfonso et al., 2012; Dyar et al., 2014); природные образцы фосфосидерита изучены в немногочисленных рентгенографических работах (Paulis et al., 2015; Lamoso, Atencio, 2017) и методом КР спектроскопии в работе (Frost et al., 2004). Устойчивость при нагревании синтезированных фаз была исследована в работах (Arlidge et al., 1963; Волков и др., 1976; Reale et al., 2003; Alfonso et al., 2012). Изучению кинетики дегидратации $Fe^{3+}PO_4 \cdot 2H_2O$ и определению энергии активации этого процесса посвящена работа (Khachani et al., 2015).

Целью настоящей работы явилось комплексное физико-химическое исследование природного образца мышьяксодержащего фосфосидерита.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований был выбран образец фосфосидерита (Копьяпо, Атакама, Чили) из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (№ 97444). Образец представлял собой массивный микрокристаллический агрегат зональных уплощенных кристаллов размером до 100 мкм лилово-розового цвета с округлыми выделениями кварца размером до 3 мм и небольшими полостями (до 2 мм), выполненными мельчайшими кристаллами фосфосидерита с наросшими на них бурыми сферолитами ярозита. Для определения физико-химических параметров были отобраны мономинеральные фрагменты из центральных частей агрегата.

Химический анализ выполнен в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ имени М.В. Ломоносова с помощью сканирующего электронного микроскопа "JSM-6480LV" (Jeol Ltd., Japan) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA v. 22 (Oxford Instruments). Для определения элементного состава в качестве стандартов использовались: GaP для P, InAs для As, Al₂O₃ для Al и металлический Fe для Fe.

Термическое поведение минерала изучено на дериватографе "Q-1500D" (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагрева 20 К/мин, масса образца составляла 29 мг.

Абсорбционные мессбауэровские спектры были записаны при комнатной температуре на спектрометре фирмы "Wissel" (Германия) в режиме постоянного ускорения с использованием стандартного мессбауэровского источника ⁵⁷Со в матрице металлического родия активностью около 5 мКи (АО "РИТВЕРЦ", Россия). Изомерные сдвиги представлены относительно α-железа. Моделирование спектра выполнено при помощи компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru).

Рентгенографическое изучение проведено на порошковом дифрактометре "STOE-STADI MP" (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое СоК α_1 -излучение ($\lambda = 0.178897$ Å). Сбор данных осуществлен в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2 Θ с шириной канала 0.02°. Коррекция положения линий проведена по внутреннему стандарту – кварцу.

ИК-спектроскопические исследования (FTIR) были выполнены на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹, накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при точности съемки ± 2 см⁻¹. Образец был приготовлен в виде суспензии порошка минерала (3–5 мг) в вазелиновом масле. Приготовленная суспензия наносилась на пластинку из бромида калия, в качестве образца сравнения использовалась та же пластинка из КВг до нанесения на нее минеральной суспензии.

КР-спектроскопическое изучение выполнено на рамановском микроскопе "EnSpectr R532" (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 6 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение равнялось 6 см⁻¹, диаметр фокального пятна — 15 мкм при увеличении 40×. Спектр был получен в интервале от 100 до 4000 см⁻¹ на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 50 экспозициям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ

В табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа изученного образца фосфосидерита. Во всех проанализированных участках образец содержит примесь мышьяка (3–9 мас. % As_2O_5) и небольшое количество алюминия (0.4– 1.5 мас. % Al_2O_3).

По результатам химического анализа в распределении элементов отмечается осцилляционная зональность (рис. 1), причем краевые части кристаллов в большей степени обогащены мышьяком и содержат меньшее количество алюминия (рис. 2), в центральных частях агрегатов наблюдается обратная закономерность.

Mac. %							Формульные коэффициенты в расчете на 2 катиона					
Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P_2O_5	As ₂ O ₅	H ₂ O	сумма	Fe	Al	Р	As	H ₂ O		
40.49	0.65	34.89	4.80	19.30	100.13	0.96	0.02	0.93	0.08	2.04		
39.86	0.69	34.83	4.64	19.30	99.32	0.96	0.03	0.94	0.08	2.03		
40.08	0.66	33.86	6.41	19.30	100.31	0.96	0.02	0.91	0.11	2.05		
40.12	0.27	34.91	4.25	19.30	98.85	0.97	0.01	0.95	0.07	2.04		
39.90	0.53	35.11	4.64	19.30	99.48	0.96	0.02	0.95	0.08	2.03		
40.50	0.52	34.21	5.00	19.30	99.53	0.97	0.02	0.92	0.08	2.04		
39.45	0.62	34.00	5.65	19.30	99.02	0.96	0.02	0.93	0.10	2.04		
40.19	0.52	33.60	5.97	19.30	99.58	0.97	0.02	0.91	0.10	2.05		
39.39	0.44	33.02	6.59	19.30	98.74	0.96	0.02	0.91	0.11	2.06		
38.18	0.79	30.73	9.06	19.30	98.06	0.95	0.03	0.86	0.16	2.08		
39.72	0.40	31.94	7.19	19.30	98.55	0.98	0.02	0.88	0.12	2.07		
40.36	0.98	33.81	5.44	19.30	99.89	0.96	0.04	0.91	0.09	2.04		
39.74	0.66	33.77	6.39	19.30	99.86	0.95	0.02	0.91	0.11	2.05		
40.10	0.26	33.94	6.63	19.30	100.23	0.96	0.01	0.92	0.11	2.06		
39.74	0.66	33.77	6.39	19.30	99.86	0.95	0.02	0.91	0.11	2.05		
40.10	0.26	33.94	6.63	19.30	100.23	0.96	0.01	0.92	0.11	2.06		
39.09	1.54	35.38	4.67	19.30	99.98	0.92	0.06	0.94	0.08	2.02		
40.37	0.27	34.82	4.15	19.30	98.91	0.97	0.01	0.95	0.07	2.04		
39.03	0.65	34.35	3.55	19.30	96.88	0.96	0.03	0.95	0.06	2.03		
39.32	0.48	32.53	7.41	19.30	99.04	0.97	0.02	0.89	0.13	2.07		
38.79	1.46	36.13	3.16	19.30	98.84	0.93	0.06	0.96	0.05	2.01		
39.54	0.82	35.12	4.34	19.30	99.12	0.95	0.03	0.94	0.07	2.03		

Таблица 1. Состав изученного As-фосфосидерита*

* Содержание H₂O определено по данным термогравиметрии.

Термический анализ

На кривой ДТА (рис. 3) в интервале температур 423–973 К ($t_{max} = 493$ К) обнаружен эндотермический эффект, связанный с процессом дегидратации минерала, на кривой ТГ зафиксирована соответствующая потеря массы образца, равная 19.3 мас. %.

Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровский спектр образца (рис. 4) представляет собой симметричный разрешенный дублет. Поскольку в структуре фосфосидерита железо занимает только одну кристаллографическую позицию, а данных о присутствии других железосодержащих фаз получено не было, спектр был описан одним дублетом из уширенных линий лоренцевой формы. Параметры дублета (^{RT}IS_{α-Fe} = 0.43 ± 0.01 мм c⁻¹, ^{RT}QS = = 0.26 ± 0.01 мм c⁻¹, FWHM = 0.30 ± 0.01 мм c⁻¹)



Рис. 1. Полиминеральный агрегат: зональные кристаллы в различной степени мышьяковистого фосфосидерита (светло-серого цвета) и округлые выделения кварца (темно-серого цвета). Фотография в отраженных электронах.



Рис. 2. Вариации состава изученного As-содержащего фосфосидерита.



Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА нагревания изученного As-содержащего фосфосидерита.

типичны для трехвалентного железа в высокоспиновом состоянии, находящегося в октаэдрическом окружении кислорода PO₄-тетраэдров. Признаков примесей двухвалентного железа обнаружено не было.

Рентгенографическое изучение

Полученная дифрактограмма (рис. 5) соответствует дифрактограмме фосфосидерита согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-0471) (Moore, 1966). Все линии незначительно сдвинуты в область бо́льших углов 20 по сравнению с безарсенатным фосфосидеритом из-за бо́льших размеров элементарной ячейки первого. Параметры элементарной ячейки для мышьяксодержащего чилийского фосфосидерита усредненного состава (5.5 мас. % As₂O₅), что соответствует химиче-

ской формуле $(Fe_{0.96}^{3+}AI_{0.04})[(P_{0.94}As_{0.06})O_4] \cdot 2.02H_2O$, равны: a = 5.3258(6) Å, b = 9.8003(11) Å, c = 8.7116(9) Å, $\beta = 90.64(1)^\circ$.

По данным работы (Bolanz et al., 2016) параметры элементарной ячейки и угол β синтетических аналогов фосфосидерита увеличиваются с vвеличением содержания мышьяка в их составе так, параметр а равен 5.32664(7) для беспримесной фазы Fe³⁺PO₄·2H₂O, для фосфосидерита, содержащего 2.11 мас. % As₂O₅ (что соответствует составу $Fe^{3+}(P_{0.98}As_{0.02})O_4 \cdot 2H_2O)$, параметр a == 5.32901(7) Å; параметр b увеличивается от 9.79387(8) до 9.79753(6) Å; параметр с растет от 8.70933(11) Å до 8.71368(13) Å; угол β увеличивается от 90.5408(12)° до 90.5675(14)°, соответственно. Полученный параметр b больше, чем определенный в работе для синтетических аналогов (Bolanz et al., 2016), что, вероятно, связано с большим содержанием мышьяка в природном образце. Значение параметра *а* для чилийского As-фосфосидерита меньше, чем для беспримесного (Bolanz et al., 2016); это может быть связано с вхождением АІ в структуру природного фосфосидерита; по данным (Lamoso, Atencio, 2017) параметр а для метаварисцита (Al-аналог фосфосидерита) меньше, чем для фосфосидерита.

ИК и КР спектроскопические исследования

Спектральные свойства фосфосидерита из двух месторождений Южной Австралии были изучены в работе (Frost et al., 2004), результаты исследований гидротермально синтезированных аналогов фосфосидерита представлены в (Zaghib, Julien, 2005). В этих же статьях дано отнесение частот колебаний в ИК и КР спектрах к соответствующим колебательным модам.



Рис. 4. Абсорбционный мессбауэровский спектр при комнатной температуре As-содержащего фосфосидерита.



Рис. 5. Порошковая дифрактограмма изученного As-содержащего фосфосидерита; *внутренний стандарт (кварц).

Полученные в настоящей работе спектры чилийского фосфосидерита приведены на рис. 6 и 7.

Отнесение полос поглощения и линий рассеяния, выполненное с учетом результатов упомянутых выше работ, а также справочного издания (Накамото, 1991), приведено в табл. 2.

Характерной особенностью ИК и КР спектров исследованного образца по сравнению со спектрами безарсенатного фосфосидерита (Frost et al., 2004; Zaghib, Julien, 2005; Chukanov, 2014; Chukanov, Vigasina, 2020) является наличие полос, указывающих на присутствие аниона $[AsO_4]^{3-}$ в его составе: 893 см⁻¹ (плечо) и 840 см⁻¹ – в спектре

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

ИК-поглощения; 899 и 845 см⁻¹ (слабая) – в спектре КР (Накамото, 1991). Относительно невысокая интенсивность этих линий указывает на небольшое количество арсенат-иона в составе исследованного фосфосидерита. Присутствие в минерале воды в молекулярной форме подтверждается обоими методами: линии 3387 и 1626 см⁻¹ – в спектре КР; полосы 3500 (плечо), 3384, 3096 и 1626 см⁻¹ – в спектре ИК. Поскольку ИК спектроскопия более чувствительна к присутствию воды в веществе, относительная интенсивность соответствующих полос в спектре ИК-поглощения значительно выше относительной интенсивность ности соответствующих линий рассеяния в спект



Рис. 6. ИК спектр изученного Аѕ-содержащего фосфосидерита.



Рис. 7. КР спектр изученного As-содержащего фосфосидерита.

тре КР. Кроме того, в ИК спектре изученного фосфосидерита зарегистрирована слабая полоса с волновым числом 777 см⁻¹, приписываемая либрационным колебаниям молекул H_2O . Спектральный диапазон от 1130 до ~900 см⁻¹ занимают трижды вырожденные антисимметричные и невырожденные симметричные валентные колебания аниона $[PO_4]^{3-}$. В диапазоне 650–500 см⁻¹ располагаются частоты трижды вырожденного деформационного колебания, а в диапазоне 500–400 см⁻¹ – частоты дважды вырожденного дефор-

мационного колебания аниона $[PO_4]^{3-}$. В области КР спектра ниже 400 см⁻¹ сосредоточены частоты трансляционных колебаний катионов и крупных структурных единиц, так называемые "решеточные" моды – 392, 316, 284 и 255 см⁻¹. Наблюдаемое в спектрах расщепление колебаний аниона $[PO_4]^{3-}$ объясняется двумя причинами: понижением симметрии аниона в структуре минерала и присутствием в элементарной ячейке четырех анионов $[PO_4]^{3-}$, что приводит к фактор-групповому расщеплению колебательных уровней.

ИК	KP	Отнесение
3500 плечо	3387 слабая	Валентные колебания молекул воды
3384		
3096		
1626	1628	Деформационное колебание молекул воды
1119 слабая	1106 слабая	Трижды вырожденное валентное колебание $v_3(F_2)$ аниона $[PO_4]^{3-}$
1015 сильная	1031	
	1007 сильная	
999 сильная	987 сильная	Симметричное невырожденное валентное колебание $v_1(A_1)$ аниона $[PO_4]^{3-}$
893 плечо	899	Трижды вырожденное валентное колебание $v_3(F_2)$ аниона $[AsO_4]^{3-}$
847	845	Симметричное невырожденное валентное колебание $v_1(A_1)$ аниона $[AsO_4]^{3-}$
777	—	Либрационные колебания молекул воды
613 плечо	_	Трижды вырожденное деформационное колебание $\nu_4(F_2)$ аниона $[PO_4]^{3-}$
580	550 слабая	
545 сильная		
461	476	Дважды вырожденное деформационное колебание $v_2(E)$ аниона $[PO_4]^{3-}$
	450	
—	392	Трансляционные колебания катионов + "решеточные" моды
	316	
	284	
	255	

Таблица 2. Частоты колебаний (см⁻¹) в ИК и КР спектрах изученного As-фосфосидерита и их отнесение к колебательным модам

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное физико-химическое изучение мышьяксодержащего фосфосидерита из района Копьяпо (Атакама, Чили). В природе неизвестен арсенат железа изоструктурный фосфосидериту в отличие от его полиморфной модификации штренгита Fe³⁺PO₄·2H₂O, которая изоструктурна скородиту Fe³⁺AsO₄·2H₂O.

Фосфор и мышьяк обладают схожими свойствами, например, предпочтительный пятивалентный характер (P^{5+} , As^{5+}), проявляемый в кислородных соединениях, преобладающая тетраэдрическая координация кислородного окружения и существование идентичных комплексных ионов в водном растворе ($H_x PO_4^{(3-x)-}$) и ($H_x AsO_4^{(3-x)-}$).

В работе (Bolanz et al., 2016) было показано, что, несмотря на то, что ионный радиус P^{5+} в тетраэдрической координации (0.38 Å) существенно меньше радиуса As^{5+} (0.56 Å), вхождение мышьяка в тетраэдрическую позицию структуры фосфосидерита происходит по схеме изовалентного замещения. После замещения мышьяком фосфора происходит изменение расстояний As–O и As–Fe, при этом As⁵⁺, замещающий P⁵⁺ в фосфосидерите, оказывается в такой же локальной координации,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 10 2022

как и в штренгите и/или скородите, что подтверждается данными XANES и EXAFS (Bolanz et al., 2016). Эти изменения прослеживаются в пределах 5–10 Å вокруг позиции замещенного катиона, что соразмерно с параметрами элементарной ячейки.

В исследованном нами чилийском фосфосидерите, содержащем до 9 мас. % As₂O₅, замещение $As^{5+} \rightarrow P^{5+}$ в тетраэдрически координированной кислородом позиции происходит в соответствии с механизмом, предложенным в вышеупомянутой работе (Bolanz et al., 2016). Методом порошковой рентгенографии не были обнаружены примесные фазы скородита и/или штренгита, содержание которых превышает 5 мас. %, отсутствие обособленных выделений скородита и/или штренгита размерами от 5 мкм и более было подтверждено локальным методом комбинационного рассеяния света (рис. 7); кроме того, изменение химического состава минерала происходит по схеме с заменой примерно одного атома фосфора одним атомом мышьяка (рис. 2).

Порошковый дифрактометр "STOE-STADI MP", сканирующий электронный микроскоп "JSM-6480LV", инфракрасный Фурье-спектрометр "ФСМ-1201", рамановский микроскоп "EnSpectr R532" и дериватограф "Q-1500 D" установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; мессбауэровский спектрометр "Wissel" находится на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ им. М.В. Ломоносова В.О. Япаскурту за проведение микрозондовых анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. (1976) Исследование кристаллогидратов ортофосфата железа. Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. (8), 1278-1279.

Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 505 с.

Ait-Salah A., Jozwiak P., Garbarczyk J., Gendron F., Mauger A., Julien C.M. (2005) FTIR features of lithium iron phosphates used as positive electrodes in rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Soc. Proceed.* **14**, 103-112.

Alfonso B.F., Trobajo C., Pigué C., García J.R., Blanko J.A. (2012) From dihydrated iron(III) phosphate to monohydrated ammonium-iron(II) phosphate: Solvothermal reaction mediated by acetone-urea mixtures. *J. Solid State Chem.* **196**, 458-464.

Arlidge E.Z., Farmer V.C., Mitchell B.D., Mitchell W. (1963) Infra-red, X-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. J. Appl. Chem. **13**(1), 17-27. Bolanz R.M., Wierzbicka-Wieczorek M., Giester G, Göttlicher J., Steininger R. (2016) Structural incorporation of As⁵⁺ into phosphosiderite by a strengite/scorodite-like arrangement. Chem. Select. **1**(14), 4152-4160.

Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht– Heidelberg–N.Y.–London. 1726 p.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compaunds. Springer Nature Switzerland AG. 1376 p. Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E., Marchand G., Nelms M., Lane M.D., Mertzman S.A., Bish D.L., Bishop J.L. (2014) Mössbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data. *Am.Mineral*. **99**, 914-942

Frost R.L., Weier M.L., Erickson K.L., Carmody O., Mills S.J. (2004) Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 1047-1055.

Khachani M., Hamidi A.E., Kacimi M., Halim M., Arsalane S. (2015) Kinetic approach of multi-step thermal decomposition processes of iron(III) phosphate dihydrate FePO₄·2H₂O. *Thermochim. Acta.* **610**, 29-36.

Lamoso I.S.M., Atencio D. (2017) Zoned phosphosideritemetavariscite crystals from Eduardo Mine, Conselheiro Pena, Minas Gerais, Brazil. *Geol. USP, Sér. Cient., São Paulo.* **17**(3), 23-27.

Lane M.D., Bishop J.L., Dyar M.D., King P.L., Parente M., Hyde B.C. (2008) Mineralogy of the Paso Robles soils on Mars. *Am. Mineral.* **93**, 728-739.

Moore P.B. (1966) The crystal structure of metastrengite and its relationship to strengite and phosphophyllite. *Am. Mineral.* **51**, 168-176.

Paulis P., Venclik V., Malikova R., Pour O., Sejkora J. (2015) Phosphosiderite from Zdechovice and Chvaletice near Přelouč, Železné hory mts (Czech Republic). *Bull. Mineral.-Petrol. Oddel. Narod. Muz. Praze.* **23**(2), 208-213.

Reale P., Scrosati B., Delacourt C., Wurm C., Morcrette M., Masqueller C. (2003) Synthesis and thermal behavior of crystalline hydrated iron(III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries. *Chem. Mater.* **15**(26), 50-51.

Song Y., Zavalij P.Y., Suzuki M., Whittingham M.S. (2002) New Iron(III) phosphate phases: Crystal structure and electrochemical and magnetic properties. *Inorg. Chem.* **41**(22), 5778-5786.

www.happysloth.ru: Левин Д.М., Дедушенко С.К. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2016660090.

Zaghib K., Yulien C.M. (2005) Structure and electrochemistry of FePO₄·2H₂O hydrate. *J. Power Sources.* **142**, 279-284.