

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 10, 2021

Особенности образования толеитовых магм в районах взаимодействия развивающегося спредингового хребта, трансформной зоны и плюма (на примере базальтов скв. 332в, 37 рейс DSDP, Северная Атлантика) <i>Н. М. Сущевская, Е. П. Дубинин, В. Д. Щербаков, Б. В. Беляцкий, А. В. Жилкина</i>	867
Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод <i>О. А. Никитенко, В. В. Еришов</i>	887
Изменение зрелости органического вещества и реализация углеводородного потенциала в истории погружения материнских пород бассейна Маннар, шельф Шри Ланка <i>Ю. И. Галушкин, Е. П. Дубинин</i>	904
Геохимия длинноцепочечных алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил) хроманов в породах нижнепермской соляной толщи Верхнепечорского бассейна <i>С. Н. Шанина, Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев, О. В. Валяева, О. О. Игнатович</i>	913
Фазовое фракционирование химических элементов в зонах смешения кислых вулканических и морских вод (по данным экспериментального моделирования) <i>А. В. Савенко, В. С. Савенко, О. С. Покровский</i>	926
Миграционная активность элементов в водах озер северо-запада России <i>М. М. Базова, Т. И. Моисеенко</i>	938
Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах района расположения Кольской АЭС <i>М. Б. Попова, Т. А. Горяченкова, А. П. Борисов, Е. И. Казинская, Е. А. Лавринович, Д. В. Манахов</i>	952

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЛЕИТОВЫХ МАГМ В РАЙОНАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗВИВАЮЩЕГОСЯ СПРЕДИНГОВОГО ХРЕБТА, ТРАНСФОРМНОЙ ЗОНЫ И ПЛЮМА (НА ПРИМЕРЕ БАЗАЛЬТОВ СКВ. 332В, 37 РЕЙС DSDP, СЕВЕРНАЯ АТЛАНТИКА)¹

© 2021 г. Н. М. Сушевская^{a, *}, Е. П. Дубинин^b, В. Д. Щербаков^b,
Б. В. Беляцкий^{c, **}, А. В. Жилкина^a

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Музей землеведения, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

^cВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ФГБУ “ВСЕГЕИ”), Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: nadyas@geokhi.ru

**e-mail: bbelyatsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Новое петро-геохимическое изучение базальтов (содержание литофильных элементов и изотопный состав Sr, Nd и Pb) района 37° с.ш., вскрытых в скважине 332В глубоководного бурения DSDP, показало, что 3 млн лет назад область генерации глубинных толеитов (генетический тип TOP-1) испытала воздействие Азорского плюма. Это привело к образованию слабообогащенных толеитов, источником обогащения, которых могло быть вещество, по составу близкое к обогащенным базальтам Азорских островов. В свою очередь источники базальтовых расплавов Азорского архипелага сравнимы с источником обогащенных щелочных магм Иберийской окраины, образование которых связано с плавлением фрагментов континентальной литосферы Евразии. Впервые в толеитах скважины DSDP 332В района Азорского Тройного Сочленения (АТС) установлено два типа оливинов с различными трендами фракционирования примесных компонентов (Ni, Co, Ca). Оливины с повышенным содержанием Ni близки по составу оливинам базальтов Азорского архипелага и указывают на присутствие в области генерации толеитовых магм фрагментов литосферной мантии. Наблюдаемые глобальные и локальные неоднородности мантийного состава могли возникнуть в процессе сложной геодинамической эволюции района АТС, формирование которого сопровождалось воздействием Азорского плюма вблизи трансформной зоны, перескоками осей спрединга и вовлечением в процесс плавления фрагментов континентальной литосферы.

Ключевые слова: Азорский плюм, толеитовый магматизм, состав оливина, мантийный источник

DOI: 10.31857/S0016752521090065

ВВЕДЕНИЕ

Появление аномальных, обогащенных толеитов в пределах спрединговых зон Мирового океана часто связывают с процессом взаимодействия развивающейся спрединговой зоны и эволюционирующего крупного плюма (Shilling et al., 1985; Magde et al., 2000; Ito et al., 2003; Humphreys, Niu, 2009; Davies et al., 2015; Дубинин и др., 1999). Взаимодействие рифтов с горячими мантийными плюмами подтверждается геофизическими дан-

ными, свидетельствующими о существовании регионов, в которых наблюдаются утолщенная кора, аномально низкая мантийная плотность, аномальная сейсмическая структура, а также данными о геохимической гетерогенности формирующихся магм, увеличивающейся с глубиной выплавления (Ito et al., 2003). При этом магматизм в океанических обстановках, сопровождающийся либо термальными (Dalton et al., 2014), либо химическими (Niu, O'Hara, 2008) аномалиями, происходит при плавлении разнообразных источников: деплетированной астеносферной мантии, вещества мантийных глубинных плюмов с примесью рециклированных коровых компонентов и континенталь-

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521090065.

ных неспрединговых блоков, что и обуславливает геохимическую гетерогенность рифтового магматизма океанов (Hofmann, White, 1982). При взаимодействии плюма и рифта не менее важную роль играет присутствие вблизи спрединговой зоны трансформного разлома, часто влияющего на характер распространения плюмового вещества и на его эволюцию. Примерами такого формирования океанических поднятий вблизи медленно-спрединговых зон и крупных трансформных разломов могут служить Азорское поднятие в Северной Атлантике и Восточно-Индийский хребет (ВИХ) в восточной части Индийского океана. И в том, и в другом случае воздействие плюма происходило вблизи уже существующего крупного трансформного разлома. Для Азорского плюма — это, как полагают (Krause, Watkins, 1970), Азоро-Гибралтарская (Восточно-Азорская) разломная зона, которая может представлять собой восточное окончание Альпийской тектонической зоны. Для плюма Кергелен, образовавшего структуру хребта ВИХ, — это система протяженных древних трансформных разломов (Srinivasa Rao, Radhakrishna, 2014).

Плюмы, расположенные вблизи хребтов, оказывают динамическое и тектоническое воздействие на спрединговые зоны, включая проградацию рифтов, образование переходных микроплит, инициацию перескока хребта в сторону плюма и, как следствие, приводят к большим смещениям вдоль трансформных разломов (Shilling et al., 1985, 1991; Gente et al., 2003). Латеральный поток плюмового материала под основанием литосферы может ее ослабить, образовать новый рифт и привести к перемещению потока в сторону горячей точки. Этот механизм был предложен для объяснения эволюции нескольких горячих точек вблизи хребта, таких как Исландия и район Азорского тройного сочленения (Shilling et al., 1991, 1985).

В настоящее время вопрос о глубинном происхождении Азорского плюма остается открытым. Так, результаты сейсмической томографии свидетельствуют, что Азорский плюм формируется в верхней мантии (Yang et al., 2006). Но, повышенное содержание летучих в магмах Азорских островов (Asimow et al., 2004; Veier et al., 2010, 2018; Turner et al., 2017) противоречит глубинному происхождению в мантии, поскольку термодинамическое моделирование однозначно указывает, что в глубинной мантии находятся номинально безводные минералы (Litsov et al., 2003). Щелочной магматизм Азорских островов (Turner et al., 1997; Veier et al., 2015; 2018) сформировался при плавлении обогащенной, богатой летучими, мантии, при температуре, превышающей всего на 35°C температуру плавления окружающей мантии (Magde et al., 2000), что ставит под сомнение модель образования островов по воздействию глубинного плюма. Решение проблемы взаимодей-

ствия плюмового и астеносферного магматизма может обеспечить детальное высококачественное геохимическое изучение его проявлений.

Цель данной работы — на основании петролого-геохимического изучения базальтов, возрастом 10 млн лет, вскрытых скважиной глубоководного бурения 332В вблизи САХ, района 37° с.ш. (Dmitriev, 1977; Leg 37 cruise synthesis, 1977), установить наличие/отсутствие связи спредингового магматизма с Азорским плюмом, а также корреляции тектонического развития региона Азорского тройного сочленения (АТС) с рифтовым магматизмом. Результаты полученных анализов приведены в виде таблиц в электронном приложении.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СОСТАВ БАЗАЛЬТОВ СКВАЖИНЫ DSDP 332В

В 37 рейсе DSDP было пробурено 5 скважин, вскрывших толщу второго сейсмического слоя со временем формирования от 10 до 3.5 млн лет назад. Для изучения были отобраны образцы пород наиболее глубокой скважины DSDP (более 580 м) — 332В (рис. 1), расположенной в 30 км к западу от оси Срединно-Атлантического хребта неподалеку от Азорских островов (36°52.72' N, 33°38.46' W) на глубине 1808 м. Мощность осадочного чехла в районе скважины варьирует от 100 до 150 м. Осадки переслаиваются с тонкими прослоями серого вулканического пепла. Древнейшие осадки принадлежат к позднему плиоцену (N₂), граница раннего и позднего плиоцена. Керна скважины, главным образом, состоит из массивных пиллоу-лав основного состава с прослоями осадков, и зонами брекчий или обломков базальтов.

Вскрытая толща базальтов была разделена на 11 литологических горизонтов (Leg 37 cruise synthesis, 1977). По магнитным данным установлено, что отдельные потоки извергались за короткие промежутки времени от 10 до 1000 лет. Считается, что разбуренная толща базальтов сформирована в спрединговой зоне САХ в течение среднего — позднего плиоцена за период от 100000 до 200000 лет (Aumento, Kempe, 1977). Базальты относятся к порфировым, реже афировым разновидностям. В пределах района исследования из 223 проанализированных образцов керна скважин 37 рейса около 44% (Leg 37 cruise synthesis, 1977) представлены слабо дифференцированными толеитами, около 36% плагиоклазовыми базальтами с 16–24 мас. % Al₂O₃, а 15% от всей выборки базальтов составляют высокомагнезиальные толеиты. Вкрапленники представлены идиоморфным и субидиоморфным оливином, количество которого колеблется от 0 до 20 об. %, а также сростками и отдельными лейстами плагиоклаза, содержание которого достигает 15–20 об. %. В зернах оливина имеются

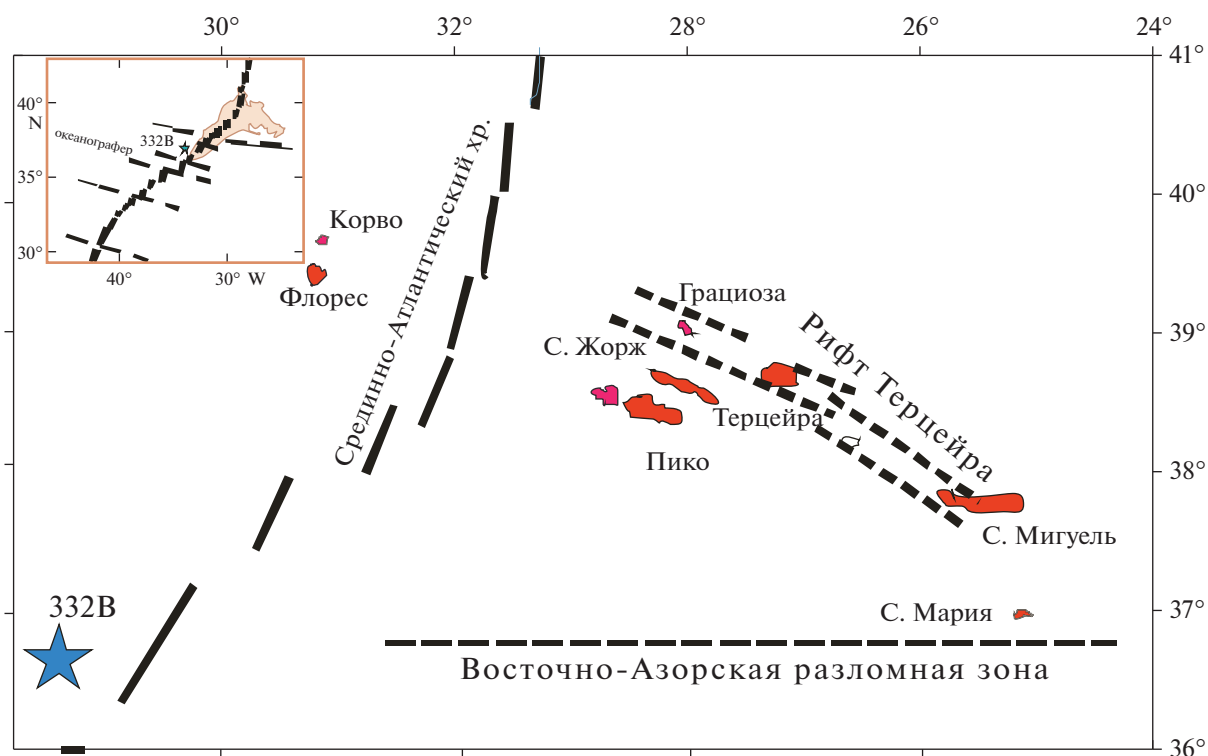


Рис. 1. Схема расположения спрединговой зоны САХ, Азорских островов и скв. DSDP 332В. На врезке показан район Азорского тройного сочленения (АТС) в зоне пересечения Срединно-Атлантического хребта и Восточно-Азорской разломной зоны, а также область Азорского поднятия.

включения хромшпинелидов и расплавные включения. Основная масса сложена хаотично расположенными идиоморфными, иногда вилкообразными скелетными лейстами плагиоклаза и мелкими зернами клинопироксена, часто игольчатой формы, который образует сростки в виде метелочек, вееров и гребешков. Рудного материала (магнетит) немного, около 5%, он встречается между микролитами пироксена. Местами отмечается нераскристаллизованное стекло. Базальты слабопористые, поры ровные, округлые, количество пор не превышает 1–3%. Основная масса частично хлоритизирована с присутствием миндалинов хлорита и карбоната.

На рис. 2, на основании данных по составам базальтов скв. DSDP 332В (таблица* приложения, Leg 37 cruise synthesis, 1977), хорошо различимы тренды с кумуляцией вкрапленников оливина и плагиоклаза, с повышением содержания MgO в оливин-порфириновых разностях до 18% и Al₂O₃ до 24 мас. % в плагиоклаз-порфириновых базальтах. По соотношению K₂O/TiO₂ — показатель степени деплетированности источника и степени вторичного изменения пород, отмечаются как деплетированные базальты с величиной этого соотношения близкой к 0.2, так и обогащенные, в которых это отношение достигает 0.4–0.8. Вариации содержания элементов и величины их соот-

ношений не зависят от глубины опробования, что свидетельствует о повторяющемся чередовании излияющихся потоков магм в течение 100 тыс. лет и более.

Для изучения были отобраны образцы, для которых ранее содержания примесных элементов и изотопный состав Sr, Nd и Pb не определялись. Особое внимание было уделено оливин-порфирировым образцам, вкрапленники оливинов которых использовались для оценки состава ликвидусных фаз. На рис. 2 изученные образцы и интервалы глубины керна отмечены соответствующими номерами.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Содержание литофильных элементов определялось в Центральной Аналитической Лаборатории ГЕОХИ РАН (Москва) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) по разработанной оригинальной методике (Колотов и др., 2020).

Система разложения представляет собой блок нагрева и стаканы с полусферическим дном, устанавливаемые в отверстия блока нагрева. Рабочие градуировочные растворы для МС-ИСП готовились последовательным разбавлением исходных растворов многоэлементных ICP-MS-68 стан-

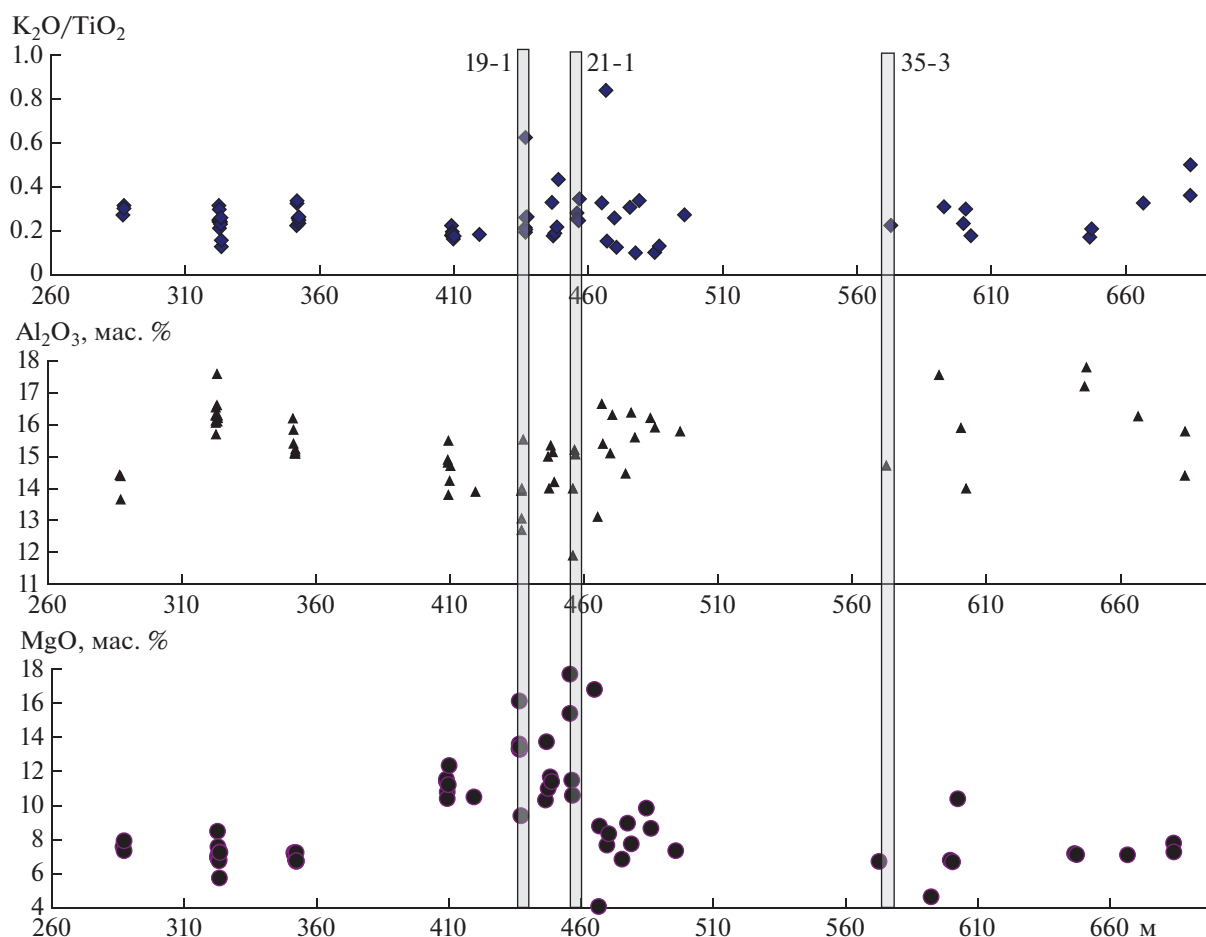


Рис. 2. Изменение содержаний (мас. %) MgO и Al₂O₃, и K₂O/TiO₂ в базальтах скв. DSDP 332B в зависимости от глубины скважины. Показаны составы базальтов, из которых были отобраны и проанализированы составы оливина (табл. 1*, приложение).

дартных растворов до концентраций 10 мкг/л для раствора А, 10 и 5 мкг/л для раствора В. Многоэлементный стандартный раствор на группу РЗЭ с концентрацией каждого элемента 10 мкг/л готовили смешиванием растворов стандартов индивидуальных элементов.

Для определения содержания элементов использовался квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Scientific, Германия), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C). Аналитические параметры процедуры: выходная мощность генератора 1400 Вт, расход плазмообразующего газа (Ar) 13 л/мин, вспомогательного 0.95 л/мин, поток Ar через распылитель 0.87 л/мин, расход образца 0.8 мл/мин. Масс-спектры измерялись с использованием двух режимов сканирования: обзорный (Survey Scan) с 5 проходами от 5 до 240 *m/z* и по точкам (Peak Jumping) с 1 каналом на массу, и временем интегрирования 20 мс и 25 проходами. Все изме-

рения выполнялись с PlasmaScreen. При соблюдении всех настроек прибора уровень оксидных ионов CeO⁺/Ce⁺ составлял не более 2%, а уровень двухзарядных ионов (Ba⁺⁺/Ba⁺) не более 3%. Обработка “сырых” данных МС-ИСП производилась с помощью программы iPlasmaProQuad (Thermo Scientific). Для тестирования процедуры анализа использовались стандартные образцы базальтов (BHVO-2, BIR-1, BCR-2). Долговременная воспроизводимость анализа для большинства элементов – 2–5%, для тугоплавких металлов (Mo, W, Ta), Cd и Cs 5–7%, РЗЭ 5–10%. Результаты приведены в табл. 1 (приложение).

Анализ состава оливинов и шпинелей проведен в лаборатории локальных методов исследования геологического факультета МГУ на микроанализаторе Jeol JXA-8230 по разработанной методике (Nosova et al., 2018) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 100 нА. В качестве стандартов при анализе оливина использовались – оливин Сан-Карлос (Mg, Fe, Si), синтетические оксиды (Al, Ni, Cr), синтетический MnTiO₃ (Ti, Mn),

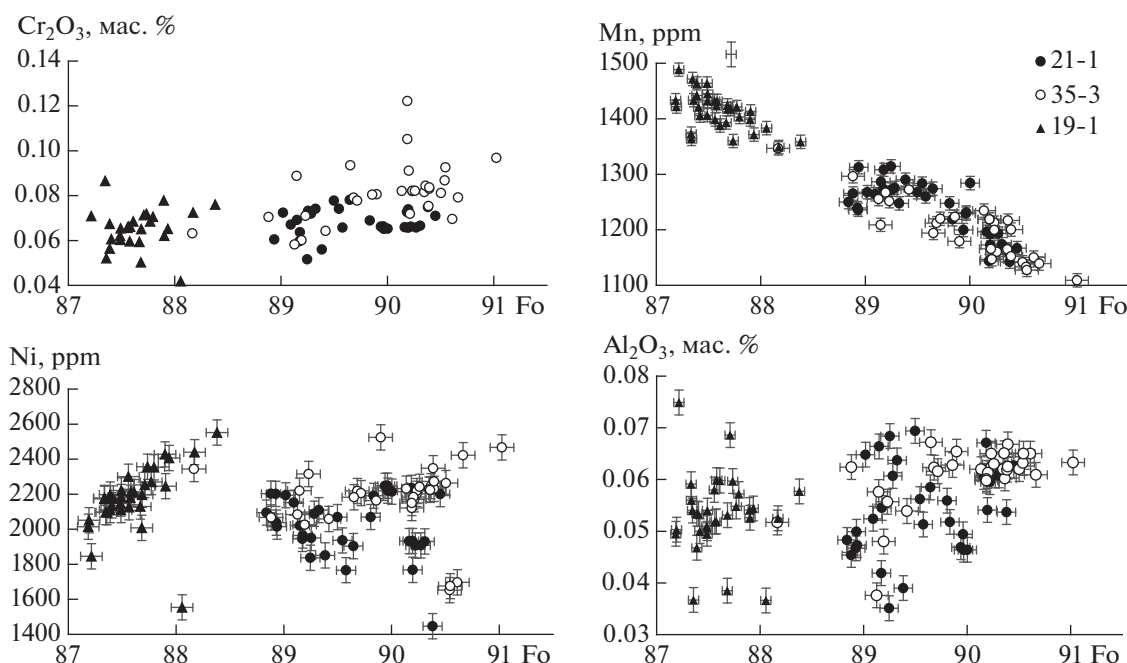


Рис. 3. Вариации содержания элементов-примесей в зависимости от магнезиальности оливина (табл. 2 приложение). Неоднородность составов вкрапленников оливина отражает процесс смешения отдельных выплавок или потоков магм в области генерации или при излиянии в пределах рифтовой долины.

воластонит (Ca), апатит (P). Долговременная воспроизводимость анализа контролировалась регулярным измерением соответствующего стандарта. Погрешность определения содержания в мас. % не более: 0.07 для MgO, 0.02 для Al₂O₃, 0.06 для SiO₂, 0.02 для CaO, 0.01 для Cr₂O₃, 0.05 для MnO, 0.06 для FeO и 0.03 для NiO. Результаты приведены в табл. 2 (приложение). Для определения концентраций Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni (табл. 3, приложение) при анализе состава шпинели были использованы следующие стандарты: синтетические оксиды (Al, Mg), чистые элементы (Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni), воластонит (Ca). Погрешность определения содержания составила не более 0.05 для MgO, 0.06 для Al₂O₃, 0.02 для SiO₂, 0.03 для CaO, 0.09 для Cr₂O₃, 0.05 для MnO, 0.07 для FeO и 0.04 для NiO (мас. %).

Изотопный состав Sr, Nd и Pb в породах определялся в Центре изотопных исследований ФГБУ «ВСЕГЕИ» (С.-Петербург, табл. 4, приложение). Химическая сепарация элементов осуществлялась хроматографическим методом на ионообменных колонках. Бланки (холостой опыт) при проведении анализов не превышали 0.01 и 0.1 нг для Rb и Sr, и 0.02 нг для Sm, Nd, и 0.01 нг для Pb. Содержание элементов определялись методом изотопного разбавления с добавлением калиброванного изотопного трассера. Измерения изотопного состава элементов проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре TRITON (Thermo Scientific) в статическом режи-

ме регистрации масс-спектров. Для нормализации измеренных изотопных отношений использовались природные значения отношений $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ и $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Изотопный состав международных стандартов в процессе аналитических сессий соответствовал: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512109 \pm 0.000006$ (JNdi-1), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710225 \pm 12$ (NBS-987), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.913 \pm 0.001$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.451 \pm 0.001$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.594 \pm 0.001$ (NIST-981).

СОСТАВЫ ЛИКВИДУСНЫХ МИНЕРАЛОВ

Последовательность кристаллизации толеитовых магм: оливин + шпинель—плагноклаз—клинопироксен, однозначно устанавливается при анализе шлифов. В изученных образцах оливины встречаются в виде вкрапленников в основной, часто стекловатой массе. В целом, зёрна довольно однородны, однако многие имеют прямую неявно выраженную зональность с более магнезиальной центральной частью. Составы вкрапленников оливинов находятся в диапазоне от Fo₈₇ до Fo₉₁ (рис. 3, табл. 2 приложение).

На рис. 3 показано изменение содержания элементов примесей в оливинах: Mn, Ni, Cr и Al по мере фракционирования расплава. Очевидно, что Mn имеет отчетливо выраженную отрицательную корреляцию с магнезиальностью оливина, тогда как изменение содержания Ni показы-

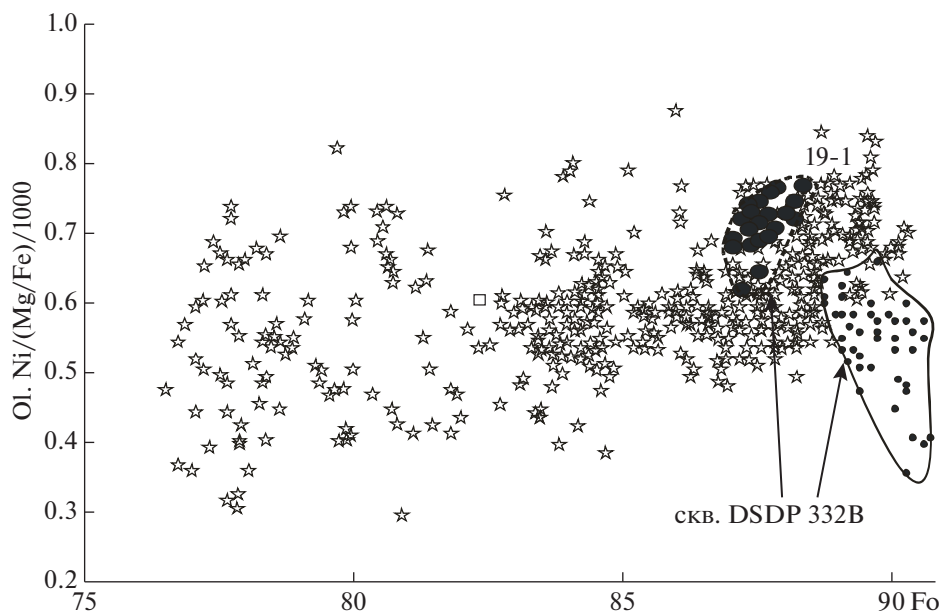


Рис. 4. Сравнение состава оливинов из толеитов скв. DSDP 332B и щелочных магм Азорских островов. Звездочками показаны составы оливинов по (Turner et al., 2017), полями вариации состава оливинов скв. DSDP 332B. Повышенные содержания Ni отмечены в оливинах зерна 19-1 (штриховой контур), а более низкие содержания Ni в зернах базальтов 35-3 и 21-1 (мелкие точки в поле со сплошным контуром) типичны для океанических толеитов (Sobolev et al., 2007).

вает неявную положительную закономерность. Важно отметить, что имеются группы образцов с разными трендами — так, оливин образца 19-1, наименее магнезиальный, характеризуется наиболее явным трендом с положительной корреляцией, а оливин образца 35-3 — существенно менее выраженным трендом, тогда, как в оливинах зерна 21-1 какой-либо тренд и вообще отсутствует. В вариациях содержания Al никаких закономерностей не наблюдается. В двух образцах (зерна 21-1 и 35-3) с наиболее магнезиальными оливинами (Fo_{90-91}) содержание NiO находится в интервале 0.18–0.33, MnO 0.15–0.17, CaO 0.30–0.34, Al_2O_3 0.04–0.7, Cr_2O_3 0.06–0.1, $TiO_2 < 0.01$, SiO_2 39.5–41.5 (мас. %). При экстраполяции составов оливинов зерна 19-1 до Fo_{90} (оливины, равновесные с лерцолитовой мантией) содержания NiO будут, значительно выше, чем в оливинах зернов 21-1 и 35-3; для них также отмечаются повышенные содержания Cr и Al (рис. 3).

Проведенное сравнение составов оливинов скв. DSDP 332B и магм Азорских островов (Turner et al., 2017) показало, что оливины с повышенными содержаниями Ni зерна 19-1 попадают в группу составов оливинов Азорских островов (рис. 4), в то время как все остальные проанализированные оливины имеют более низкие значения концентрации никеля, типичные для оливинов океанических толеитов (Sobolev et al., 2007). Установленная неоднородность состава вкрапленников оливина может отражать повсеместное проявление процесса смешения отдельных вы-

плавков или потоков магм в области генерации или при излиянии в пределах рифтовой долины.

Шпинели, представленные микровключениями в оливинах, либо в сростках с ними, имеют магнезиальность 0.57–0.7 и хромистость 0.39–0.55 (табл. 3, приложение), и относятся к типичным шпинелям толеитовых магм (Sigurdsson, Schilling, 1976). Для шпинелей океанических областей интервал Al_2O_3 составляет 25–30 мас. % (Sigurdsson, Schilling, 1976), в то же время для шпинелей зерна 19-1 содержание глинозема пониженное — около 15 мас. %, а для образца 21-1 оно достигает 35 мас. %. Это может отражать их более раннюю кристаллизацию или более глубинные условия кристаллизации. Расчеты показывают (рис. 5а) — кристаллизация (интервал по оливину $Fo_{90,5-88,8}$) расплавов, согласно термометрам (Coogan et al., 2014), происходила в диапазоне температур 1280–1200°C, что близко к температурам гомогенизации (около 1280°C) расплавных включений в магнезиальных оливинах толеитов глубинного типа TOP-1 (Sobolev, Dmitriev, 1989). Кристаллизация происходила в условиях фугитивности кислорода ниже буфера QFM для магм зернов 35-3 и 21-1, и чуть выше для зерна 19-1 (рис. 5б).

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГМ И ОЦЕНКА УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Петрохимические особенности состава и условий кристаллизации магм хорошо фиксируются

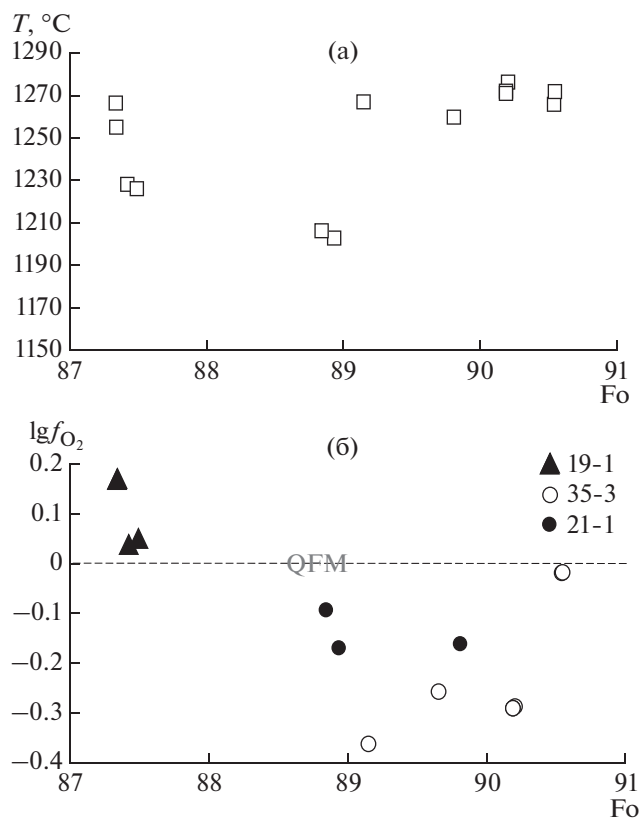


Рис. 5. Оценка условий кристаллизации магм скв. DSDP 332B: (а) температуры кристаллизации, рассчитанной по термометру (Coogan et al., 2014); (б) окислительно-восстановительных условий фракционирования магм по (Ballhaus et al., 1991).

по составу закаленных матричных стекол, встреченных практически во всех горизонтах скважины DSPD 332B. На рисунке 6 показаны вариации составов стекол по ранее опубликованным данным, а также приведены результаты расчета кривых эволюции состава расплава при разных условиях. Моделирование процесса кристаллизации было выполнено в программном комплексе COMAGMAT (Ariskin et al., 1993) версии 3.72, учитывающим влияние воды на температуры равновесий минерал-расплав, согласно (Almeev et al., 2007, 2012). Родоначальный состав толеитов района 37° с.ш. TOP-1, ранее определенный по составу расплавных включений в наиболее магниезальных оливинах (Sobolev, Dmitriev, 1989), был использован для расчета процесса фракционной кристаллизации магм (рис. 6). Кристаллизация моделировалась в диапазоне давления 0.001–6 кбар и содержании воды в родоначальном расплаве 0–2 мас. %.

Моделирование кристаллизации во всем диапазоне давлений, за исключением водосодержащих составов при давлении >6 кбар, воспроизводит кристаллизацию в последовательности: оливин → плагиоклаз → авгит. В присутствии воды и

давлении >6 кбар кристаллизация авгита начинается раньше кристаллизации плагиоклаза. Содержание форстеритового минала в оливине изменяется в диапазоне 91.7–84.2 мол. % при кристаллизации стартового состава до 8 мас. % MgO.

В модельных экспериментах в сухих условиях ликвидусный оливин равновесен с расплавом при температуре 1313–1330°C при давлении 1–6 кбар, что превышает оценки температуры кристаллизации по оливин-шпинелевому равновесию на 30–50°C. Добавление в стартовый состав расплава 0.7 мас. % воды приводит к снижению температуры кристаллизации ликвидусного оливина до 1282–1290°C, что удовлетворительно воспроизводит оценки температуры природных образцов.

Среди матричных стекол лавовых потоков выделяются четыре группы, составы которых не ложатся на единый тренд дифференциации, что указывает на вариации параметров кристаллизации магм, формировавших разные потоки. Различие состава стекол отчетливо проявляется на диаграммах в координатах MgO–CaO и MgO–Al₂O₃ (рис. 6). Все группы составов стекол характеризуются высоким содержанием алюминия и воспроизводятся в модельных расчетах только в присутствии воды в исходном расплаве, что приводит к более поздней кристаллизации плагиоклаза в системе. Составы двух групп стекол воспроизводятся при моделировании изобарической кристаллизации при давлении 3 и 6 кбар в то время, как составы двух других групп при давлении около 1 кбар.

Сравнение природных и модельных составов позволяет заключить, что:

- 1) две группы составов формируются при ~1 кбар (изобарическая кристаллизация) и 0.1–0.8 мас. % воды в исходном расплаве;
- 2) другая группа стекол формируется при ~3 кбар (изобарическая кристаллизация) в присутствии 0.7–1 мас. % воды в исходном расплаве;
- 3) наиболее дисперсная группа стекол требует давления порядка 5–6 кбар и воды в пределах 0.3 мас. % (рис. 6).

Содержание K и Ti в природных стеклах демонстрирует значительно большую дисперсию по сравнению с модельными составами из одного родоначального расплава.

Таким образом, кристаллизация расплавов скважины DSPD 332B происходила при давлении 5–6 кбар и содержании воды около 0.3 мас. %. В то же время отмечаются группы составов, содержащие около 0.7–1 мас. % H₂O, фракционирующие при 3 кбар, а также расплавы с содержанием H₂O 0.1–0.8 мас. %, кристаллизация которых происходила в близповерхностных условиях. Отмечаемая нестабильность процессов формирования расплавов может быть объяснена варьирующим содержанием воды в первичных расплавах,

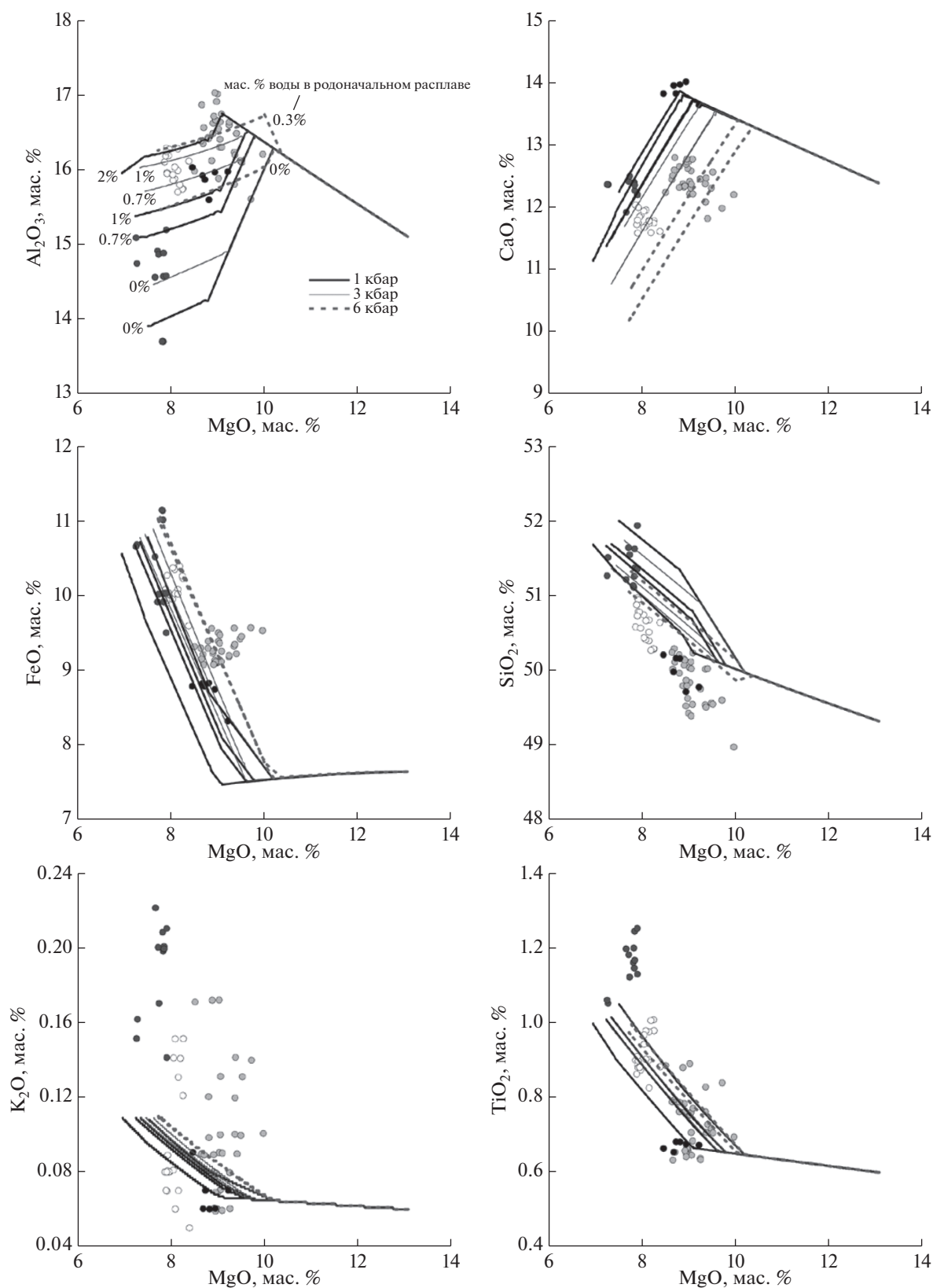


Рис. 6. Вариации составов стекол скв. DSDP 332В по (Leg 37 cruise synthesis, 1977) и модельная эволюция состава расплава при кристаллизации с разным содержанием воды и давлениями 1–6 кбар. Кружками с различной заливкой показаны группы стекол разного состава скв. DSDP 332В. Разными линиями показана эволюция состава расплава при разном давлении. На диаграмме MgO–Al₂O₃ для линий указано соответствующее начальное содержание воды в расплаве.

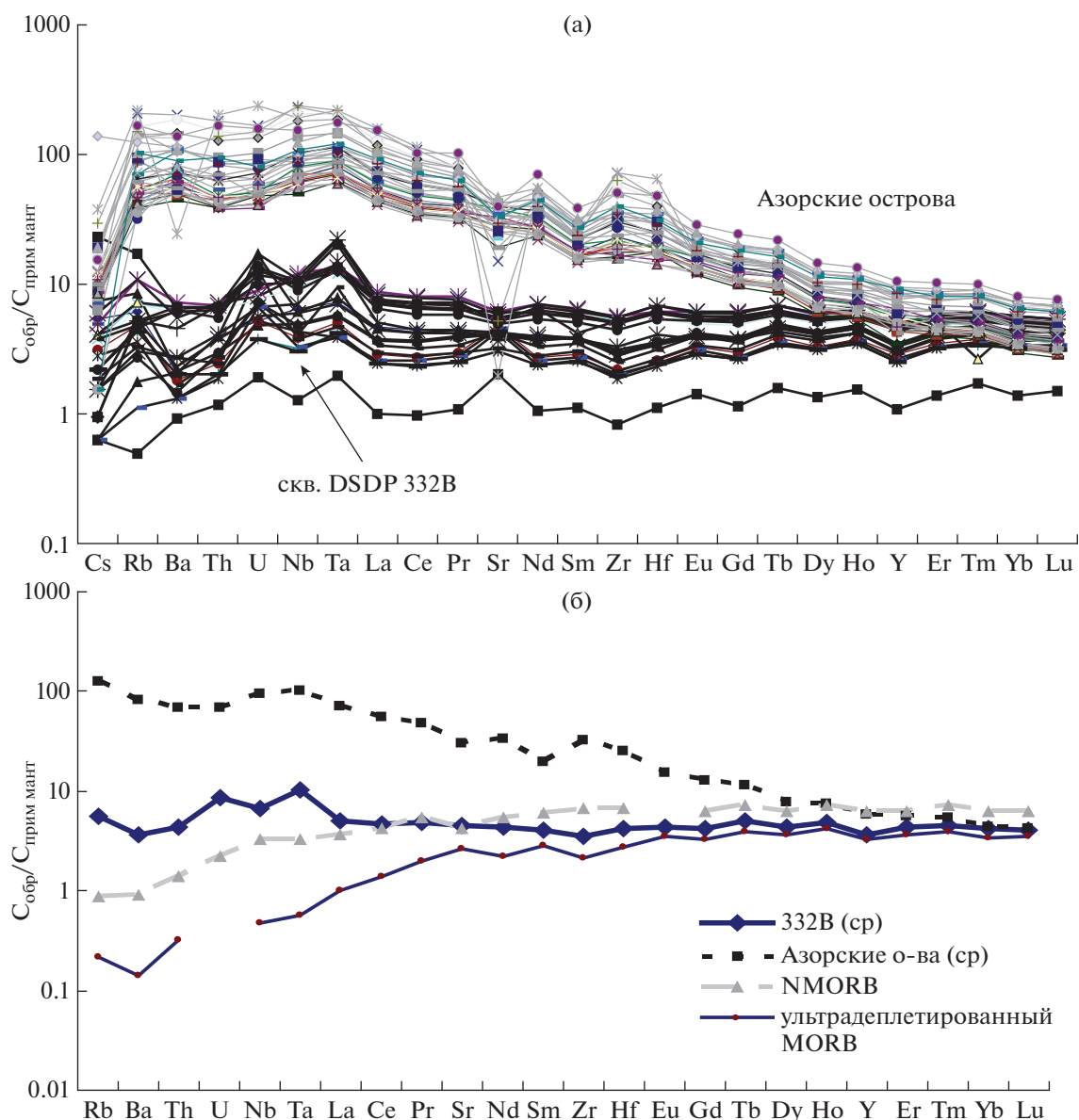


Рис. 7. Характер распределения литофильных элементов в базальтах скв. DSDP 332B (табл. 1, приложение). (а) сравнение нормированных составов исследованных образцов пород с составом базальтов Азорских островов (база GeoRock). (б) средний состав базальтов скв. DSDP 332B, деплетированного (NMORB) и ультрадеплетированного MORB по (McDonough, Sun, 1995). Составы нормированы на содержание элементов в примитивной мантии по (McDonough, Sun, 1995).

возможно обусловленным дегазацией при транспортировке и последующем извержении, а также отсутствием долгоживущей промежуточной камеры в данном районе под САХ, что типично для медленноспрединговых хребтов в отличие от участков САХ, расположенных вблизи горячих точек (Дубинин и др., 2013).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕННЫХ ТОЛЕИТОВ

Геохимическая специфика обогащенных магм скв. DSDP 332B изучена нами на основании со-

держания 28 примесных элементов в базальтах (табл. 1, приложение). На рис. 7 полученные результаты показаны в виде спайдерграмм нормированных концентраций литофильных элементов (рис. 7а), а для сравнения приведены соответствующие характеристики щелочных базальтов Азорских островов. Общий характер спектров распределения несовместимых элементов базальтов скв. DSDP 332B для изученного интервала времени достаточно устойчивый и не зависит от степени фракционной кристаллизации. К особенностям спектров распределения можно отнести незначительное обогащение несовместимыми литофиль-

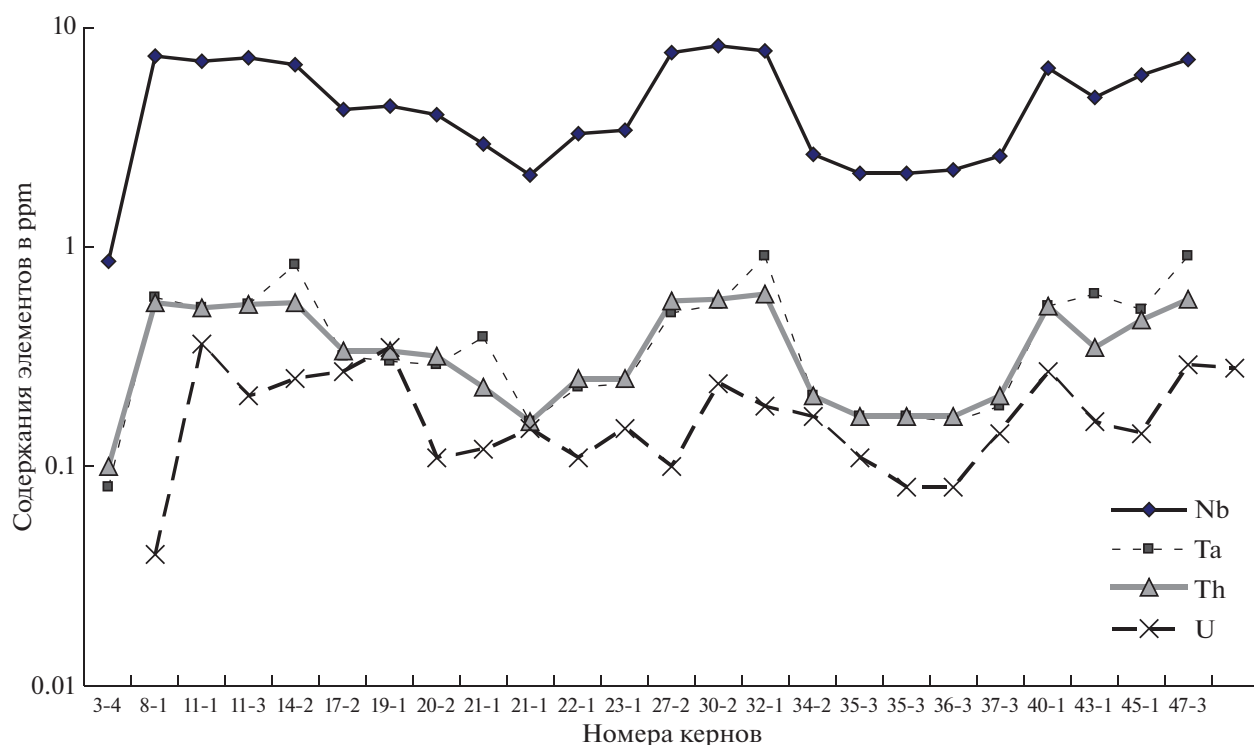


Рис. 8. Вариации содержаний U, Th, Ta и Nb в изученных базальтах скв. DSDP 332B в зависимости от глубины опробования. Содержание элементов в ppm.

ными элементами: $(La/Sm)_n$ в диапазоне 0.9–4. Наименьшими содержаниями несовместимых элементов характеризуются образцы верхних горизонтов скважины, представляющие собой плагиофировые базальты, при этом для них же характерна и минимальная степень обогащения: величина отношения $(La/Sm)_n$ меньше 1. В целом, характер распределения элементов близок к таковому для базальтов Азорских островов – незначительное обогащение Ta и относительное обеднение Nb и Th (рис. 7а), может свидетельствовать о смешанном происхождении базальтов скв. DSDP 332B за счет обогащенных магм (производных Азорского плюма) и деплетированных астеносферных (САХ). В тоже время средний состав обогащенных толеитов скважины DSDP 332B (рис. 7б) отличается более низким содержанием менее совместимых элементов: от Nd до Lu, по сравнению с типичным усредненным составом деплетированного MORB (NMORB, McDonough, Sun, 1995). Это может служить указанием на происхождение толеитов скважины DSDP 332B за счет астеносферного источника, по составу близкому к источнику ультрадеплетированных базальтов САХ, обнаруженных в некоторых районах Атлантики (Jenner et al., 2012). Как показано в работе (Willig et al., 2020) на основании сравнительного изучения Ce–Nd–Hf изотопного состава океанических базальтов, состав деплетированной ман-

тии может существенно отличаться, в зависимости от примеси материала рециклированной океанической коры, верхней и нижней мантии. В данном случае поднимающаяся в регионе 30°–39° с.ш. астеносферная мантия по содержанию литофильных элементов относится к ультрадеплетированному типу. Добавление к ультрадеплетированному расплаву 20% вещества, по составу близкому к обогащенному щелочному расплаву Азорских островов, может привести к образованию толеитовых магм аналогичных изливавшимся в пределах САХ около 3.5 млн лет назад.

Вариации содержания Nb, Ta, Th и U (рис. 8) по разрезу вскрытой толщи базальтов отражают их ковариантные изменения при дифференциации и кумуляции вкрапленников. Особенно это показательно для урана, содержание которого не сильно зависит от степени проявления вторичных процессов изменения и повторяет вариации Nb, Ta, Th, хотя дисперсия содержания урана больше. При кристаллизационном фракционировании литофильные элементы часто накапливаются в остаточном расплаве (рис. 9а), на диаграмме видны лишь незначительные отклонения U от линии тренда. Накопление V и Sc свидетельствует об отсутствии значимой кристаллизации клинопироксена, т.к. коэффициенты распределения клинопироксен/расплав больше 1 (Hofmann, 1997). Содержания Cu, Co, Zn и Cr в наиболее

примитивных изученных магмах составляют около 100, 70, 90 и 1000 ppm (табл. 1, приложение), соответственно, и отражают первичную характеристику толеитовых магм района. В процессе кристаллизации Cu, Co и Cr переходят из расплава в кристаллизующиеся шпинели и сульфиды, а Zn ведет себя как несовместимый элемент, накапливаясь в расплаве (рис. 9а). Величина отношений несовместимых к более совместимым элементам (Th/U, Rb/Sr) при фракционировании увеличивается (рис. 9а).

Использование отношения Nb/U для характеристики источника расплавов было предложено А. Хофманном (Hofmann, 2003), так как из-за близости коэффициентов распределения этих элементов, оно наиболее инертно к процессу кристаллизационного фракционирования (рис. 9б). Несмотря на вторичные изменения океанических базальтов под воздействием океанской воды, в процессе которого U может выноситься из силикатной матрицы породы, в целом, для общей выборки толеитов (166 анализов) величина отношения Nb/U достаточно постоянна, в среднем составляя 47 ± 11 (Hofmann, 2003). Базальты океанических островов характеризуются более высокими значениями 52 ± 15 , тогда как средняя величина этого соотношения для континентальной коры на порядок ниже: 8 (Hofmann, 2003). Величина отношения Nb/U для изученных базальтов скв. DSDP 332В варьирует в диапазоне: 10–70: от значений, типичных для толеитов до величин, указывающих на возможную примесь континентальной литосферы (рис. 9б). Вариации Th/U отношения в базальтах скважины DSDP 332В находятся в пределах 0.5–3.5, Nb/Yb отношения в пределах 1.5–3 (табл. 1, приложение) и близки к средним характеристикам обогащенных базальтов САХ (McDonough, Sun, 1995). Исходя из величины отношения Nb/U (рис. 9б), магмы изученных образцов должны иметь примесь литосферного источника (нижне- и верхнекорового).

Толеиты, формирующие САХ в районе 38° с.ш., отличаются в среднем слабообогатенным типом распределения литофильных элементов. При этом поведение многих примесных элементов соответствует ведущей роли фракционной кристаллизации с накоплением несовместимых элементов в более фракционированных базальтах. Однако вариации соотношений некоторых литофильных элементов могут отражать гетерогенность плавящегося источника, который представлен астеносферной деплетированной мантией и обогащенной, связанной с магматизмом Азорского архипелага.

Характеристика изотопного Sr–Nd–Pb состава: Изученные образцы базальтов отличаются устойчивым изотопным составом (табл. 4, приложение) – так, при вариации содержания самария и неодима в три раза ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ от 0.180 до 0.213)

изотопный состав неодима ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) изменяется всего лишь от 0.513126 до 0.513192, т.е. не более 0.01%; содержание рубидия изменяется более чем на порядок при вариации содержания стронция в два раза ($^{86}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ от 0.03 до 0.16), что объясняется частично проявленными процессами вторичных изменений (хлоритизация и образование вторичного карбоната). Изотопный состав стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) варьирует от 0.702885 до 0.703920, т.е. 0.15%, на этом же уровне находятся вариации изотопного состава свинца, не превышающие 2%. Примечательным фактом является и отсутствие зависимости вариаций изотопного состава базальтов от глубины опробования. Так, наиболее радиогенный состав Nd и наименее радиогенный Sr установлены для наименее глубинного образца с 200 метров, а самый глубинный из проанализированных образцов (700 м) имеет сходные характеристики изотопного состава стронция – 0.702945, и чуть менее радиогенный состав неодима $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – 0.513139, что, как указывалось ранее, является следствием переслаивания различных вулканических потоков.

Предполагается, что современный магматизм САХ района 30°–39° с.ш. продолжает испытывать влияние Азорского плюма (Dosso et al., 1999), но в изотопных характеристиках его влияние более заметно для базальтов района 33°–39° с.ш. (рис. 10). Сравнение полученных результатов анализа изотопного состава базальтов скв. DSDP 332В (табл. 4) и изотопного состава современных обогащенных толеитов показывает удовлетворительное совпадение. При этом современные магмы района 33°–39° с.ш. имеют большие интервалы вариации изотопного состава: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 18.2 до 19.5 и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ от 0.5129 до 0.5131 по сравнению с магмами скважины DSDP 332В: 18.5–18.9 и 0.51313–0.51319, соответственно (рис. 10).

Обогащенный источник магм Азорских островов, который может совпадать с конечным обогащенным источником толеитов скв. DSDP 332В, отличается повышенными значениями отношений изотопов Pb и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, и пониженными величинами отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Beguelin et al., 2017; Beier et al., 2015, 2018), что сопоставимо с характеристиками модельного обогащенного источника EM-II (Stracke, 2012; White, 2010), присутствие вещества которого фиксируется в базальтах большинства океанических островов (рис. 10).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Источник магм Азорских островов согласно U–Th изотопным соотношениям, негативно коррелирующим с величиной $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения в базальтах (Turner et al., 1997), характеризуется долгоживущей гетерогенностью. В тоже время выявлены значительные различия в характере

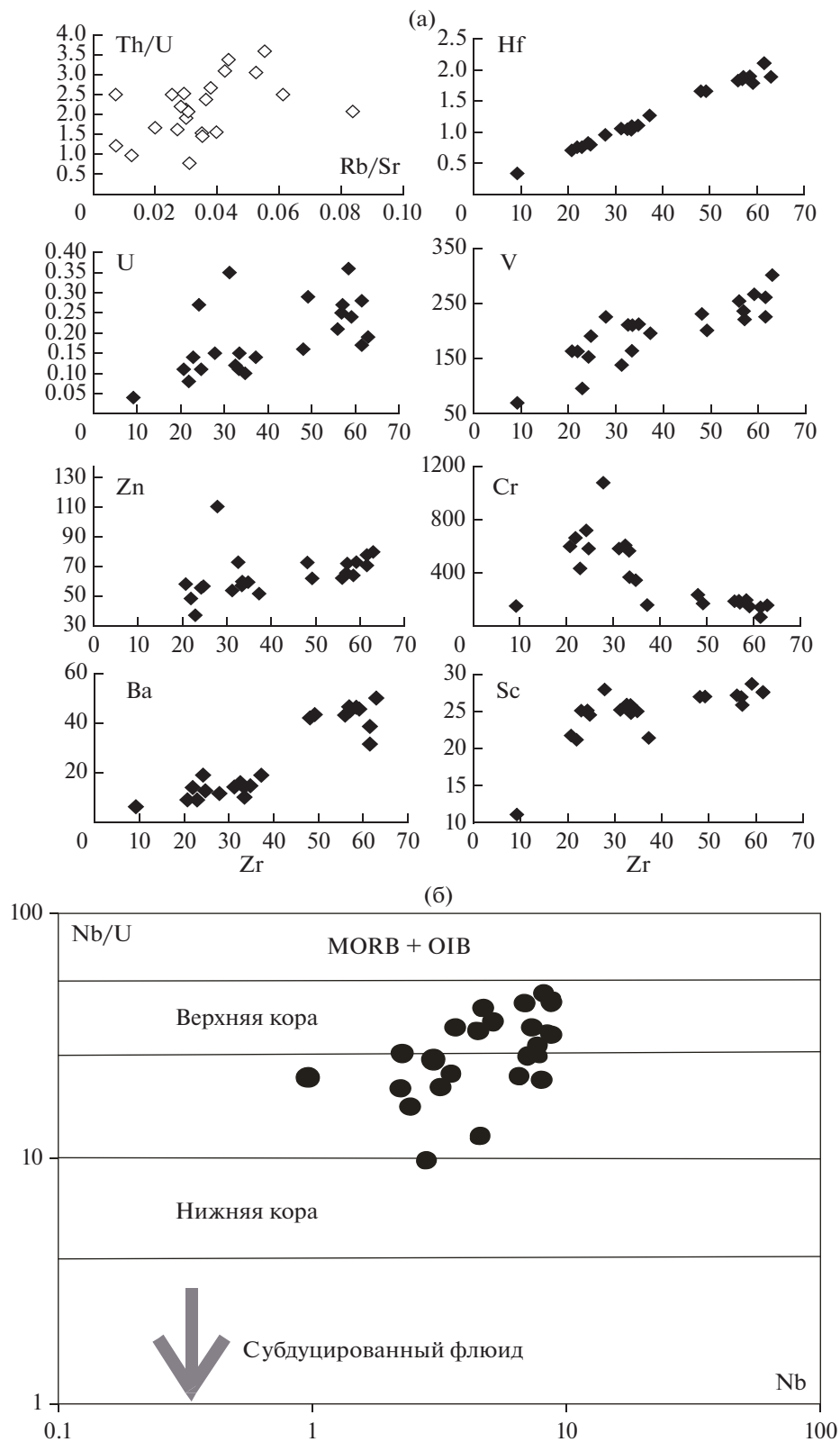


Рис. 9. Изменение содержаний примесных элементов в базальтах скв. DSDP 332B: (а) при фракционировании; (б) вариации отношения Nb/U в магмах скв. DSDP 332B. Значения Nb/U для магм различных геодинамических обстановок по (Hofmann, 2003).

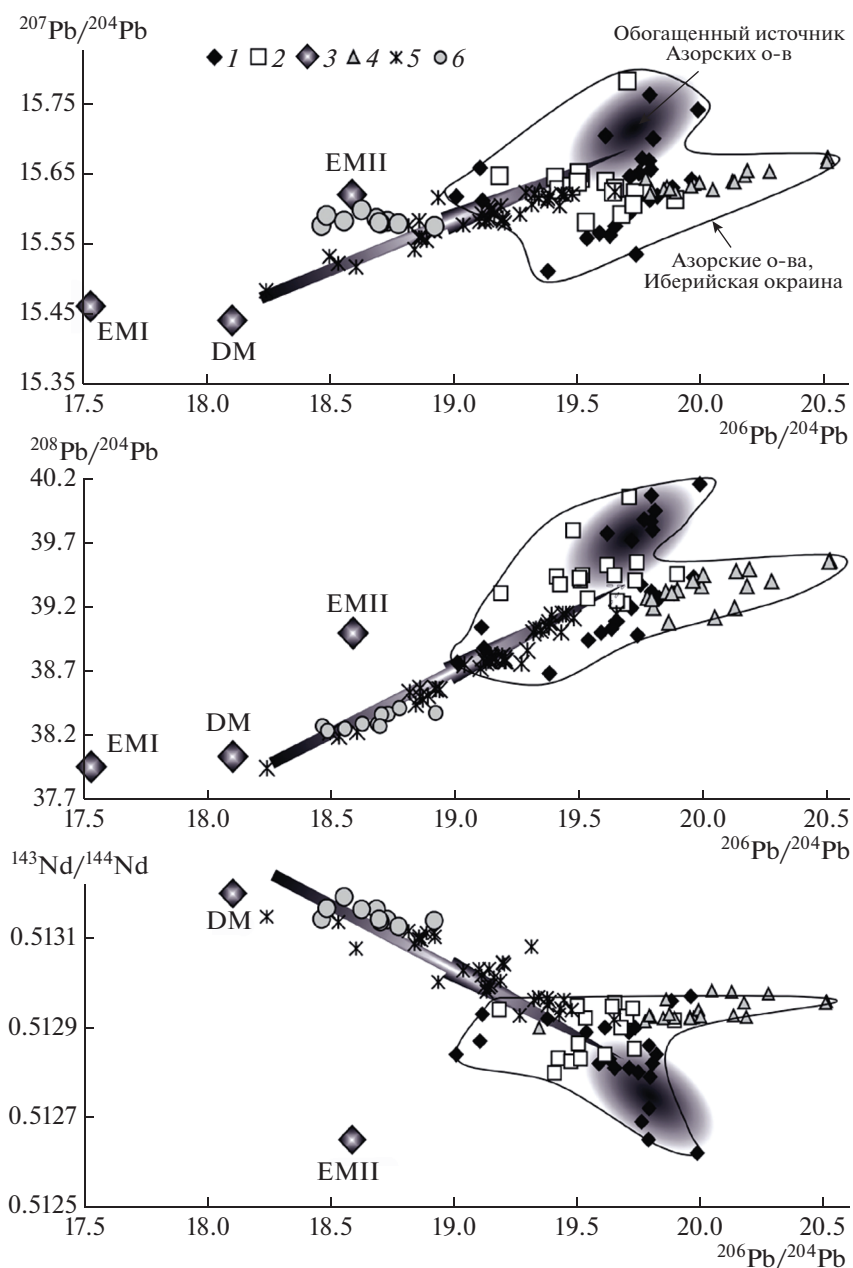


Рис. 10. Вариации изотопного состава Pb, Nd и Sr в магмах скв. DSDP 332В и Иберийской окраины, а также расплавов САХ северной Атлантики. Показаны составы базальтов: (1) Азорских островов (Мигуель, Джорж, Терцейра, Пико, Фаял) по (Turner et al., 1997); (2) Иберийской окраины по (Bernard-Griffiths et al., 1997); (4) острова Джорж по (Millet et al., 2009); (5) стекла района САХ 36°–39° с.ш. (Dosso et al., 1999); (6) составы базальтов скв. 332В, данные табл. 4 (приложение). (3) модельные геохимические мантийные источники (DM, EMI, EMII) по (Armienti, Longo, 2011). Стрелкой показан тренд изменения изотопных составов базальтов, производных смешанных расплавов деплетированного и обогащенного мантийного источника (темное поле) в районе 30°–39° с.ш. САХ.

изотопного обогащения для разных островов (Millet et al., 2009; Madureira et al., 2011; Veier et al., 2012, 2015; Neves et al., 2013), что отражено на рис. 10. Так, для источника расплавов островов Сан Мигуель и Терцейра предполагается примесь осадков (Turner et al., 1997; Bourdon et al., 2005; Elliott et al., 2007). В тоже время изотопный состав осмия базальтов (Widom, Shirey, 1996) указывает

на субхондритовый состав источника магм, который может быть связан с плавлением древней деплетированной субконтинентальной мантии, развитой в пределах Иберийской окраины. Начало магматической активности на Иберийской окраине фиксируется в конце юры – начале мела (146–142 млн лет) на западе Лузитанского бассейна, где наблюдаются мелкие щелочные субвулка-

нические тела монцодиоритов и микрогаббро (Grange et al., 2008; Miranda et al., 2009). Основные породы, ассоциирующие с перидотитами, представленные небольшим объемом базальтов, долеритов и габбро из скважин на Иберийской абиссальной равнине, имеют обогащенный характер (Cornen et al., 1996). Как было установлено, щелочные базальты массива Серра-де-Мончик на атлантическом побережье Португалии и подводной горы Ормонд на северо-восточной оконечности банки Горринж образовались за счет плавления метасоматизированной континентальной мантии (Bernard-Griffiths et al., 1997). При этом существуют специфические отличия магм Иберийской континентальной окраины от обогащенных магм Северной Атлантики (Schärer et al., 2000; Merle et al., 2006; Меланхолина, Сущевская, 2013). Изотопная гетерогенность магматизма островов и подводных гор района 30°–39° с.ш. с участием вещества обогащенных источников: ЕМІ-типа – на подводной горе Годзилла (Geldmacher et al., 2008), НІMU-типа на подводной горе Жозефина и поднятии Тора-Мадейра и ЕМІІ-типа для силла скважины ODP Leg 210 (Hart, Blusztajn 2006), объясняется долговременным развитием мантийного плюма (не менее 100 млн лет, Merle et al., 2009, 2019) или термальной аномалии, которая продуцирует отдельные магматические всплески на очень большой площади, с отдельными вулканическими постройками в районе Азорского поднятия и поднятия Тора (Grange et al., 2010). В целом, щелочной магматизм, проявленный вдоль Атлантического побережья Португалии от мелового до настоящего времени (Merle et al., 2018), формируется при плавлении сублитосферного источника с примесью обогащенной деплетированной океанической мантии (Grange et al., 2010).

Изотопный состав Pb, Sr и Nd магматитов Иберийской окраины близок составам магм Азорского плюма (рис. 10). Примесь обогащенного вещества для мантийного источника толеитов скв. DSDP 332В близка по изотопным характеристикам к геохимическому модельному компоненту ЕМІІ-типа (возможно, НІMU), характерному для щелочных магматитов Азорских островов и Иберийской окраины, но отличается от мантийного источника базальтов острова Сен Джорж (Hildenbrand et al., 2008; Veier et al., 2018). Изотопные характеристики этого обогащенного компонента могут быть определены, в первом приближении, как: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 19.5–20; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.55–15.75; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 39.4–40 и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ от 0.5128 до 0.5126 (рис. 10). Сходство изотопных характеристик щелочных магм Азорских островов и Иберийской окраины Атлантики может свидетельствовать о том, что в пределах АТС могли сохраниться при раскрытии Атлантики блоки древней литосферы, подобной развитой на Иберийской окраине (Меланхолина, Сущевская, 2013). Когда

началось проявление наземного вулканизма в пределах Азорского трансформного разлома, около 3 млн лет назад, магматизм в пределах формирующейся спрединговой зоны испытывал влияние Азорского плюма, что обусловило смешение астеносферных магм и плюмовых. Но, примесь плюмового вещества была невелика, и в магматизме Азорских островов она ограничена проявлением обогащенного компонента с радиогенным изотопным составом Pb. Вариации литофильных элементов в обогащенных магмах района 37° с.ш. повторяют геохимические характеристики и соотношения элементов, известные для щелочных базальтов Азорских островов. В тоже время, производные океанической мантии – толеитовые расплавы, источник которых относился к ультрадеплетированному (обедненному) литофильными элементами типу, не достигали земной поверхности, а повсеместно смешивались с расплавами обогащенного источника, развитого в районе Азорских островов. Как уже говорилось, толеиты района 37°–39° с.ш. относятся к глубинному типу (ТОР-1), уникальному для современных океанов (Дмитриев и др., 1984). Высокотемпературные первичные расплавы (1350–1320°C) вполне могли стать причиной плавления сохранившихся континентальных блоков при динамической эволюции района сочленения Евро-Азиатской и Африканской плит. Высокотемпературная мантия пересекает солидус на большей глубине и приводит к появлению расплавов с большей степенью плавления (Gale et al., 2014). Последующее фракционирование расплавов происходит нестабильно на различных глубинах без длительного перемешивания магм в условиях долгоживущих очагов, которые часто образуются под хребтом вблизи долгоживущей горячей точки. Помимо обогащения деплетированных расплавов литофильными элементами происходило и увеличение содержания летучих, в первую очередь, воды, что могло сказаться на условиях кристаллизации расплавов. Но, при подъеме магмы и ее дегазации, степень которой, очевидно, была неравномерной, оценить корректно содержание воды в первичных расплавах не представляется возможным.

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МАГМАТИЗМА РАЙОНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗВИВАЮЩЕГОСЯ СПРЕДИНГОВОГО ХРЕБТА, ТРАНСФОРМНОЙ ЗОНЫ И ПЛУМА

Появление горячих точек вблизи рифтовых зон приводит к выплавлению обогащенных литофильными элементами и радиогенными изотопами толеитовых магм, что связано с подтоком обогащенных магм в область генерации толеитов. Азорское плато сформировано за относительно короткий интервал времени 4–10 млн лет вблизи

тройного сочленения плит Евразийской, Африканской и Американской между 37° и 40° с.ш. в результате действия Азорской горячей точки (Adam et al., 2013; Beguelin et al., 2017; Georgen, 2011). Оно достигает 350 км в диаметре и мощности коры 12–14 км, что вдвое превышает мощность типичной океанической коры (Yang et al., 2006). Изотопный состав He, Ne и Os базальтов подтверждает глубинное (плюмовое) происхождение Азорского архипелага (Moreira et al., 2012; Madureira et al., 2005, 2014; Schaefer et al., 2002), в то время как геодинамические данные (отсутствие прогрессивного изменения возраста островов, богатый летучими источник) противоречат подобной модели (Beier et al., 2015; Neves et al., 2013; Vogt, Jung, 2018).

Полученные геохимические данные, характеризующие толеитовый магматизм района САХ вблизи Азорского тройного сочленения, свидетельствуют, что 3 млн лет назад магматизм уже испытывал на себе воздействие Азорского плюма. Зона Азорского трансформного разлома, по сути, является демаркационной. К югу от нее располагается Центрально-Атлантическая область, в которой проявлен наиболее древний спрединг с возрастом 200 млн лет, а с севера примыкает Иберийско-Ньюфаундлендская область, на севере ограниченная разломом Чарли-Гиббса, отделяющим более горячую Северо-Атлантическую литосферу с возрастом 61–53 млн лет (Мирлин, Сушевская, 1992). Удаленная от влияния плюмов, Иберийско-Ньюфаундлендская провинция характеризуется значительной длительностью предраскольного растяжения континентальной коры (гиперрастяжение) с эксгумацией мантийных пород и последующим остыванием и упрочением литосферы (Nirrengarten et al., 2017), а также крайне ограниченным плавлением в относительно холодной мантии (Mohn et al., 2015). В прилегающей полосе спрединга и развитии коровых нарушений, формировалась тектонизированная океаническая кора. Столь сложная история этой провинции могла сказаться и на развитии ее южной границы, находящейся под влиянием Азорского плюма.

Следует подчеркнуть, что по времени раскрытия океана вся Северная Атлантика является наиболее молодой провинцией и специфика региона 33°–70° с.ш. проявляется как в относительном повышении рельефа дна, так и в аномальном гравитационном поле (Sclater et al., 1975), благодаря термическому влиянию Исландского и Азорского плюмов. Позднее это предположение подтвердилось и характером магматизма САХ, развитого от зоны Азоро-Гиблартарского разлома до Исландии: первичные расплавы отличались от расплавов центральной Атлантики глубиной генерации и степенью плавления (Дмитриев и др., 1984; Klein, Langmuir, 1989; Сушевская и др., 2005). Зона АТС, происхождение которой связано как с

отделением Северной Америки от Европы, так и с закрытием бассейна Тетис в позднем мелу, в своей южной части, вероятно, еще в палеозое заложена на континенте. Изменение скорости и направления раскрытия 60–40 млн лет назад вызвало образование в ее пределах серии второстепенных сбросов, по которым заложилась депрессия, пересекающая главный разлом (Дубинин, 1987). Возникновение в пределах Азорского трансформного разлома серии вулканических построек, возможно связано с подъемом супердеплетированной астеносферной высокотемпературной мантии, подплавляющей на своем пути оставшиеся фрагменты древней литосферы и образующей вблизи АТС горячую точку – Азорский плюм.

Реализация плюмовой активности происходит вблизи Азорского тройного сочленения, где соединяются сегменты САХ и Восточно-Азорского разлома. Около 20 млн лет назад формируется трансформная зона Терцейра, преобразованная в медленноспрединговую зону, в пределах которой формируются молодые вулканы, наибольший возраст которых 8–4 млн лет (Yang et al., 2006). Образование вулканических островов связывают с действием Азорской горячей точки, что подтверждается наличием глубинных сейсмических аномалий и формированием обширного подводного плато (рис. 11а). От своего начального положения 36 млн лет назад, пересечение САХ и Восточно-Азорской разломной зоны, АТС передвинулось на северо-восток до своего современного положения (38.55° N, 30.0° W) с изменением кинематического типа сочленения от хребет–разлом–разлом до хребет–хребет–разлом. Причина перестройки не ясна. Возможно, 53–36 млн лет назад произошло растяжение океанической литосферы, что привело к формированию разлома Терцейра (Yang et al., 2006).

Еще одним примером, где активная магматическая деятельность плюма проявляется вблизи зоны пересечения спредингового хребта с трансформным разломом, является плюм Кергелен (рис. 11б). Активное функционирование плюма Кергелен относят к периоду 120–100 млн лет назад после отделения Индии от единого Австрало-Антарктического материка, которое произошло 130–120 млн лет назад (Лейченков и др., 2014, 2018). В это время была сформирована крупная магматическая провинция и плато Кергелен. После кинематической перестройки, связанной с отделением Австралии от Антарктиды и Индии от Антарктиды, изменилась геометрия спрединговых хребтов. Плюмовая магматическая активность начинается уменьшаться в интервале 84–65 млн лет назад, а процессы растяжения, ориентированные в СВ–ЮЗ направлении, достигают максимума своей интенсивности. Быстрая миграция Индийской плиты к северу, в течение 35–40 млн лет (от 80 до 43 млн лет назад), привела к формированию Во-

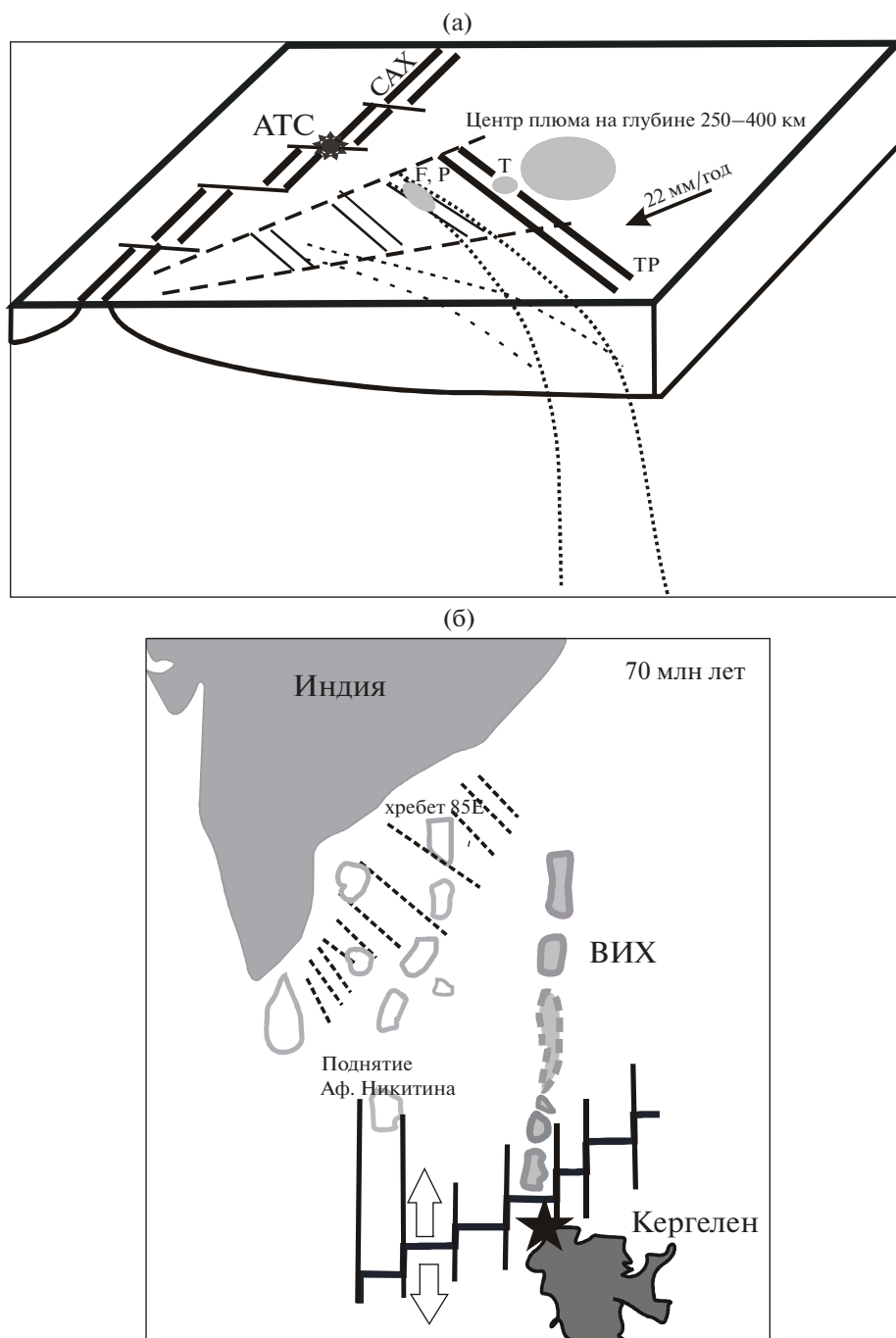


Рис. 11. Схема развития океанических поднятий вблизи трансформных разломов под влиянием плюмов. (а) Развитие Азорского плюма по (Yang et al., 2006). Показано направление движение Африканской плиты, современное положение Азорского тройного сочленения (АТС), Срединно-Атлантического хребта (САХ), островов F, P (Файал, Пико), T (Терсейра) и ТР – рифта Терсейра. (б) Формирование структуры Восточно-Индийского хребта (ВИХ) под воздействием плюма Кергелен. Реконструкция на 70 млн лет назад (Srinivasa Rao, Radhakrishna, 2014). Звездочкой показано положение плюма.

сточно-Индийского хребта (ВИХ) вдоль трансформного разлома субмеридионального простирания, разделяющего литосферу Центрально-Индийской котловины и котловины Вартон, на которой располагалась целая система субпараллельных трансформных разломов (рис. 11б).

Глубоководное бурение на ВИХ показало, что хребет сложен океанической корой. Южная часть хребта имеет возраст 43 млн лет вблизи хребта Брокен (скв. DSDP 258) и 77 млн лет (скв. ODP 758) вблизи северного окончания ВИХ (Krishna et al., 2012). Для того, чтобы сформиро-

валась такая гигантская структура протяженностью около 5 тыс км, как Восточно-Индийский хребет, необходимо выполнение, по крайней мере, трех условий: активного функционирования мантийного плюма в течение длительного периода времени; наличия активного трансформного разлома достаточно большой длины (возможно типа “хребет-дуга”), разделяющего разновозрастные блоки литосферы и обеспечивающего повышенную проницаемость литосферы для миграции магмы; и значительная величина скорости спрединга, позволяющая объяснить столь быструю миграцию Индийской плиты. Возможно, как отмечал К. Кришна с соавторами (Krishna et al., 2012) в процессе аккреции новой коры вблизи мантийного плюма происходила серия перескоков оси спрединга в сторону плюма, что также приводило к изменению длины активного участка трансформного разлома. Выполненный морфоструктурный анализ показал, что в эволюции трансформного разлома большое значение, по видимому, имело интенсивное растяжение, как в широтном, так и меридиональном направлении (Левченко и др., 2014). Избыточный магматизм под действием плюма образует вулканические поднятия, расположенные вдоль древнего трансформного разлома. Их состав – обогащенные толеиты, образованные при участии плюмовых магм плато Кергелен, расположенного вблизи хребта.

В отличие от взаимодействия Азорского плюма и формирующегося рифта, влияние Кергелен-плюма более существенно и происходило в течение более продолжительного интервала времени, что приводило к возрастанию температур плавления в области генерации толеитовых магм, а степень плавления 70–50 млн лет назад достигала уникальных для спрединговых областей величин в 30% (Сушевская и др., 2016). Формирование ВИХ сопровождалось образованием толеитовых магм, источник обогащения которых связан с обогащенными магмами плато Кергелен, постоянно проникающими в зону генерации первичных расплавов под спрединговой зоной. Тогда, как для Азорского плюма, развивающегося на океанической коре, спустя 40 млн лет после раскрытия океана, характерно образование серии вулканических построек с магмами щелочного состава, по своим геохимическим характеристикам, близким к субконтинентальным расплавам, возникшим за счет плавления фрагментов континентальных блоков. В процессе образования щелочных магм происходило их смешение с деплетированными магмами в зоне генерации, но толеитовые расплавы преобладали, а примесь обогащенных щелочных магм была незначительной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые среди оливинов из базальтов скважины DSDP 332В в районе АТС было выявлено два типа, состав которых отличается трендами примесных компонентов (Ni, Co, Ca). Оливины с повышенным содержанием Ni по составу близки оливинам щелочных базальтов Азорских островов (Turner et al., 2017).

Вскрытые скважиной толеитовые магмы (от деплетированных до обогащенных разностей) характеризуются специфичными спектрами распределения литофильных элементов и связаны с обогащенным источником, аналогичным источнику щелочных магм Азорских островов. По изотопным характеристикам (Sr, Nd, Pb) источник магм обогащенных толеитов района АТС и Азорских островов близок источнику щелочных расплавов Иберийской окраины, образованных за счет плавления метасоматизированной континентальной мантии.

В целом, первичные расплавы района АТС генерировались из ультрадеплетированной высокотемпературной океанической гипербазитовой мантии, что могло явиться причиной возникновения Азорского плюма. Астеносферная мантия при подъеме могла вовлекать в процесс плавления отдельные фрагменты литосферной обогащенной мантии, присутствующей в районе трансформной зоны Терсейра, в пределах которой около 8 млн лет назад возникла цепочка вулканических построек. Последующее взаимодействие Азорского плюма и развивающейся спрединговой зоны с возможными перескоками осей спрединга приводило к участию в плавлении фрагментов континентальной литосферы.

Авторы приносят благодарность за внимание к работе Колотова В.П., за подготовку проб к анализу и частичное участие в анализе пород и минералов Лобанову А.Ю., за высококачественный анализ изотопного состава Pb, Nd, Sr Крымского Р.Ш. Авторы очень признательны М. Портнягину за рецензирование рукописи и ценные замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-05-00680-а, а также с использованием оборудования, приобретенного за счет средств программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Сушевская Н.М. (1984) Эволюция толеитового магматизма рифтовых зон Мирового океана. 27-й МКГ. Геология Мирового океана. М.: Наука, 6(1), 147.
- Дубинин Е.П. (1987) Трансформные разломы океанической литосферы. Геодинамический анализ. Ред. С.И. Ушакова. М.: МГУ. 350 с.

- Дубинин Е.П., Сушевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о земле*. **1**(5), 423.
- Дубинин Е.П., Кохан А.В., Сушевская Н.М. (2013) Тектоника и магматизм ультрамедленных спрединговых хребтов. *Геотектоника*. (3), 3.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал Аналитической Химии*. **75**(5), 394.
- Левченко О.В., Сборщиков И.М., Маринова Ю.Г. (2014) Тектоника восточно-Индийского хребта. *Океанология*. **54**(2), 231.
- Лейченко Г.Л., Гусева Ю.Б., Гандюхин В.В., Иванов С.В., Сафонова Л.В. (2014) Строение земной коры и история тектонического развития индоокеанской акватории Антарктики. *Геотектоника*. (1), 8.
- Лейченко Г.Л., Дубинин Е.П., Грохольский А.Л., Агранов Г.Д. (2018) Формирование и эволюция микроконтинентов плато Кергелен, южная часть Индийского океана. *Геотектоника*. (5), 3.
- Меланхолина Е.Н., Сушевская Н.М. (2013) Особенности развития магматизма при формировании пассивных окраин Северной Атлантики. *Геотектоника*. (2), 12.
- Мирлин Е.Г., Сушевская Н.М. (1992) Тектоно-магматическая сегментация срединно-океанских хребтов, мантийный апвеллинг, асимметрия Земли. *Геотектоника*. (2), 3.
- Сушевская Н.М., Черкашов Г.А., Баранов Б.В., Томаки К., Сато Х., Нгуен Х., Беляцкий Б.В., Цехоня Т.И. (2005) Особенности толеитового магматизма в условиях ультрамедленного спрединга на примере хребта Книповича (Северная Атлантика) *Геохимия*. (3), 254.
- Sushchevskaya N.M., Cherkashov G.A., Baranov B.V., Tomaki K., Sato X., Nguen X., Belitsky B.V., Tsekhonina T.I. (2005) "Tholeiitic Magmatism of an Ultraslow Spreading Environment: An Example from the Knipovich Ridge, North Atlantic," *Geochem. Int.* **43**, 222-241.
- Сушевская Н.М., Левченко О.В., Дубинин Е.П., Беляцкий Б.В. (2016) Восточно-Индийский хребет – магматизм и геодинамика. *Геохимия*. (3), 256.
- Sushchevskaya N.M., Levchenko O.V., Dubinin E.P., Belyatsky B.V. (2016) Ninetyeast Ridge: Magmatism and Geodynamics *Geochem. Int.* **54**(3), 237-256.
- Adam C., Madureira P., Miranda J.M., Lourenco N., Yoshida M., Fitzenz D. (2013) Mantle dynamics and characteristics of the Azores plateau. *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 258-271.
- Almeev R.R., Holtz F., Koepeke J., Parat F., Botcharnikov R.E. (2007) The effect of H₂O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa. *American Mineralogist*. **92**(4), 670-674.
- Almeev R.R., Holtz F., Koepeke J., Parat F. (2012) Experimental calibration of the effect of H₂O on plagioclase crystallization in basaltic melt at 200 MPa. *American Mineralogist*. **97**(7), 1234-1240.
- Ariskin A.A., Frenkel M.Y., Barmina G.S., Nielsen R.L. (1993) COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes. *Computers & Geosciences* **19**(8), 1155-1170.
- Armienti P., Longo P. (2011) Three-dimensional representation of geochemical data from a multidimensional compositional space. *Intern. J. Geosci.* **2**, 231-239.
- Asimow P.D., Dixon J.E., Langmuir C.H. (2004) A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts: Application to the Mid-Atlantic Ridge near the Azores. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **5**, Q01E16. <https://doi.org/10.1029/2003GC000568>
- Aumento F., Kempe D.R.C. (1977) Geochemistry, normative mineralogy, and differentiation trends of basalt glasses. In: Initial Reports of DSDP 37: Washington (U.S. Government Printing Office), 729.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral Petrol.* **107**, 27-40. <https://doi.org/10.1007/BF00311183>
- Beguelin P., Bizimis M., Beier C., Turner S. (2017) Rift-plume interaction reveals multiple generations of recycled oceanic crust in Azores lavas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **218**, 132-152.
- Beier C., Haase K.M., Abouchami W., Krienitz M.-S., Hauff F. (2008) Magma genesis by rifting of oceanic lithosphere above anomalous mantle: Terceira Rift, Azores. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **9**(12), Q12013. <https://doi.org/10.1029/2008GC002112>
- Beier C., Turner S.P., Plank T., White W. (2010) A preliminary assessment of the symmetry of source composition and melting dynamics across the Azores plume. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **11**(1), Q02004. <https://doi.org/10.1029/2009GC002833>
- Beier C., Haase K.M., Turner S.P. (2012) Conditions of melting beneath the Azores. *Lithos*. **144-145**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.02.019>
- Beier C., Haase K.M., Abouchami W. (2015) Geochemical and geochronological constraints on the evolution of the Azores Plateau. in: Neal C.R., Sager W.W., Sano T., Erba E. (eds.) *The Origin, Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large Igneous Provinces. Geological Society of America Special Paper*. **511**, 27-55. [https://doi.org/10.1130/2015.2511\(02\)](https://doi.org/10.1130/2015.2511(02))
- Beier C., Haase K.M., Brandl Ph.A. (2018) Melting and mantle sources in the Azores. In *Volcanoes of the Azores. Active volcanoes of the world*. Kueppers U., Beier C. (eds.) https://doi.org/10.1007/978-3-642-32226-6_11
- Bernard-Griffiths J., Gruau G., Cornen G., Azambre B., Macu J. (1997) Continental lithospheric contribution to alkaline magmatism: isotopic (Nd, Sr, Pb) and geochemical (REE) evidence from Serra de Monchique and Mount Ormonde complexes. *J. Petrol.* **38**, 115. <https://doi.org/10.1093/петрол/38.1.115>
- Bourdon B., Turner S.P., Ribe N.M. (2005) Partial melting and upwelling rates beneath the Azores from a U-series isotope perspective. *Earth Planet. Sci. Lett.* **239**, 42-56. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.08.008>
- Cornen G., Beslier M.O., Girardeau J. (1996) Petrology of the mafic rocks cored in the Iberia Abyssal Plain. In: Proc. ODP. Sci. Results, Vol. 149: College Station, TX (Ocean

- Drilling Program), (Eds.): Whitmarsh R.B., Sawyer D.S., Klaus A., Masson D.G., 449.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chem. Geol.* **368**, 1-10.
- Dalton C.A., Langmuir C.H., Gale A. (2014) Geophysical and geochemical evidence for deep temperature variations beneath Mid-Ocean Ridges. *Science*. **344**(6179), 80-83. <https://doi.org/10.1126/science.1249466>
- Davies D.R., Goes S., Sambridge M. (2015) On the relationship between volcanic hotspot locations, the reconstructed eruption sites of large igneous provinces and deep mantle seismic structure. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 121-130.
- Dmitriev L.V. (1977) Petrochemistry of basalts and plutonic rocks, leg 37, Deep Sea Drilling Project. In: Initial Reports of DSDP 37. Washington (U.S. Government Printing Office), 681.
- Dmitriev L.V., Sobolev A.V., Sushchevskaya N.M., Zapunny S.A. (1985) Abyssal glasses, petrological mapping of the oceanic floor and "Geochemical Leg". In: (Eds.) Bougault S.C., Cande S.C. et al. Initial Reports DSDP 82. Washington (U.S. Govt. Printing Office), 509.
- Dosso L., Bougault H., Langmuir Ch, Bollinger C., Bonnier O. l Etoubleau J. (1999) The age and distribution of mantle heterogeneity along the Mid-Atlantic Ridge (31–41° N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 269.
- Elliot T., Blichert-Toft J., Heumann A., Koetsier G., Forjaz V. (2007) The origin of enriched beneath São Miguel, Azores. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 219-240.
- Gale A., Langmuir C.H., Dalton C.A. (2014) The global systematics of ocean ridge basalts and their origin. *J. Petrol.* **55**(6), 1051-1082. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu017>
- Geldmacher J., Hoernle K., Klügel A., van den Bogaard P., Bindeman I. (2008) Geochemistry of a new enriched mantle type locality in the northern hemisphere: implications for the origin of the EM-I source. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 167-182.
- Gente P., Dyment J., Maia M., Goslin J. (2003) Interaction between the Mid-Atlantic ridge and the Azores hotspot during the last 85 Myr: emplacement and rifting of the hot spot-derived plateaus. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **4**(10), Q8514.
- Georgen J.E. (2011) Lithospheric control on the spatial pattern of Azores hotspot seafloor anomalies: constraints from a model of plume-triple junction interaction. *Geophys. Res. Letters.* **38**, L19305.
- Grange M., Schorer U., Cornen G., Girardeau J. (2008). First alkaline magmatism during Iberia–Newfoundland rifting. *Terra Nova.* **20**(6), 494-503.
- Grange M., Scharer U., Merle R., Girardeau J., Cornen G. (2010) Plume – lithosphere interaction during migration of Cretaceous alkaline magmatism in SW Portugal: evidence from U-Pb ages and Pb–Sr–Hf isotopes. *J. Petrol.* **51**(3), 1143-1170.
- Hart S.R., Blusztajn J. (2006) Age and geochemistry of the mafic sills, ODPsite 1276, Newfoundland margin. *Chem. Geol.* **235**(3–4), 222-237.
- Hildenbrand A., Madureira P., Marques F.O., Cruz I., Henry B., Silva P. (2008) Multi-stage evolution of a sub-aerial volcanic ridge over the last 1.3 Myr: S.Jorge Island, Azores Triple Junction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 289-298.
- Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature.* **385**, 219.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry.* **2**, 61-101.
- Hofmann A.W., White W.M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **57**, 421.
- Humphreys E.R., Niu Y.L. (2009) On the composition of ocean island basalts (OIB): the effects of lithospheric thickness variation and mantle metasomatism. *Lithos.* **112**(1–2), 118-136.
- Initial Reports of DSDP: Leg 37 cruise synthesis. 1977. 37. Washington (U.S. Government Printing Office).
- Ito G., Lin J., Graham D. (2003) Observational and theoretical studies of the dynamics of plume–mid-ocean ridge interaction. *Reviews of Geophysics.* **41**(4), 1017.
- Jenner F.E., Arculus R.J., Mavrogenes J.A., Dyriw N.J., Nebel O., Hauri E.H. (2012) Analysis of 60 elements in 616ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **13**(1), 1.
- Klein E.M., Langmuir C.H. (1989) Local versus global variations in ocean ridge basalt composition: a reply. *J. Geophys. Res.* **94**, 4241.
- Krause D.C., Watkins N.D. (1970) North Atlantic crustal genesis, in the vicinity of the Azores. *Geophys. L R. Astr. Soc.* **19**, 261.
- Krishna K.S., Abraham H., Sager W.W., Pringle M.S., Frey F., Gopala Rao D., Levchenko O.V. (2012) Tectonics of the Ninetyeast Ridge derived from spreading records in adjacent oceanic basins and age constraints of the ridge. *J. Geophys. Res.* **117**, B04101.
- Litasov K. Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. (2003) Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **211**(1–2), 189-203.
- Madureira P., Moreira M., Mata J., Allegre C.J. (2005) Primitive neon isotopes in Terceira Island (Azores archipelago). *Earth and Planetary Sci. Lett.* **233**, 429-440.
- Madureira P., Mata J., Mattielli N., Queiroz G., Silva P. (2011) Mantle source heterogeneity, magma generation and magmatic evolution at Teceira Island (Azores archipelago): constraints from elemental and isotopic (Sr, Nd, Hf and Pb) data. *Lithos* **126**, 402-418.
- Madureira P., Moreira M., Mata J., Nunes J.C., Gautheron C., Lourenco N., Caralho R., Abreu M.P. (2014) Helium isotope systematics in the vicinity of the Azores triple junction: constraints on the Azores geodynamics. *Chem. Geol.* **372**, 62-71.
- Magde L.S., Barclay A.H., Toomey D.R., Detrick R.S., Collins J.A. (2000) Crustal magma plumbing within a segment of the Mid-Atlantic Ridge, 35° N. *Earth Planet. Sci. Lett.* **175**(1–2), 55-67.
- McDonough W., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**(3–4), 223-253.
- Merle R., Scharer U., Girardeau J., Cornen G. (2006) Cretaceous seamounts along the continent-ocean transition of the Iberian margin: U-Pb ages and Pb–Sr–Hf isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4950-4976.

- Merle R., Jourdan F., Marzoli A., Renne P.R., Grange M., Girardeau J. (2009) Evidence of multi-phase Cretaceous to Quaternary alkaline magmatism on Tore-Madeira Rise and neighbouring seamounts from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages. *J. Geological Society, London*. **166**, 879-894.
- Merle R., Jourdan F., Girardeau J. (2018) Geochronology of the Tore-Madeira Rise seamounts and surrounding areas: a review. *Australian J. Earth Sciences*. **65**, 591-605.
- Merle R.E., Jourdan F., Chiaradia M., Olierook H.K.H., Manatschal G. (2019) Origin of widespread Cretaceous alkaline magmatism in the Central Atlantic: a single melting anomaly? *Lithos*. **342–343**, 480-498.
- Michael W., Stracke A., Beier C., Salters V.J.M. (2020) Constraints on mantle evolution from Ce–Nd–Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **272**, 36-53.
- Millet M.-A., Doucelance R., Baker J., Schiano P. (2009) Reconsidering the origins of isotopic variations in Ocean Island Basalts: Insights from fine-scale study of São Jorge Island, Azores archipelago. *Chem. Geol.* **265**, 289-302.
- Miranda R., Valadares V., Terrinha P., Mata J., Azevedo M.R., Gaspar M., Kullberg J.C., Ribeiro C. (2009) Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the Iberian Margin. *Cretaceous Research*. **30**, 575-586.
- Mohn G., Karner G.D., Manatschal G., Johnson C.A. (2015) Structural and stratigraphic evolution of the Iberia–Newfoundland hyper-extended rifted margin: a quantitative modelling approach. In: Gibson G.M., Roure F., Manatschal G. (eds.) *Geol. Soc. (Lond.) Spec. Publ.* **413**, 53-91.
- Moreira M., Kanzari A., Madureira P. (2012) Helium and neon isotopes in Sao Miguel island basalts, Azores Archipelago: new constraints on the “low ^3He ” hotspot origin. *Chem. Geol.* **322–323**, 91-98.
- Neves M.C., Miranda J.M., Luis J.F. (2013) The role of lithospheric processes on the development of linear volcanic ridges in the Azores. *Tectonophysics*. **608**, 376-388.
- Niu Y., O'Hara M.J. (2003) Origin of ocean island basalts; a new perspective from petrology, geochemistry, and mineral physics considerations. *J. Geophys. Research*. **108**(B4).
- Nirrengarten M., Manatschal G., Tugend J., Kuszniir N., Sauter D. (2017) Kinematic evolution of the Southern North Atlantic: implications for the formation of hyperextended rift systems. *Tectonics*. **37**, 89-118.
- Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Smirnova M.D., Lapin A.V., Shcherbakov V.D. (2018) Olivine in ultramafic lamprophyres: chemistry, crystallisation, and melt sources of Siberian Pre- and post-trap aillikites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**(7), 55.
- Schärer U., Girardeau J., Cornen G., Boillot G. (2000) 138–121 Ma asthenospheric magmatism prior to continental break-up in the North Atlantic and geodynamic implications. *Earth and Planetary Sci. Lett.* **181**, 555-572.
- Schaefer B.F., Turner S., Parkinson I., Rogers N., Hawkesworth C. (2002) Evidence for recycled Archaean oceanic mantle lithosphere in the Azores plume. *Nature*. **420**, 304-307.
- Schilling J.-G. (1991) Fluxes and excess temperatures of mantle plumes inferred from their interaction with migrating mid-ocean ridges. *Nature*. **352**, 397-403.
- Schilling J.G., Thompson G., Kinzley R., Humphris S.E. (1985) Hotspot-migrating ridge interaction in South Atlantic: geochemical evidence. *Nature*. **313**(5999), 187-191.
- Sclater J.G., Lawver L.A., Parsons B. (1975) Comparison of long-wavelength residual elevation and free air gravity anomalies in the North Atlantic and possible implication for the thickness of the lithospheric plate. *J. Geophys. Res.* **88**, 1031.
- Sigurðsson H., Schilling J.-G. (1976) Spinels in Mid-Atlantic Ridge basalts: chemistry and occurrence. *Earth Planet. Sci. Lett.* **29**, 7-20.
- Sobolev A.V., Dmitriev L.V. (1989) Primary melts of tholeiites of oceanic rifts (TOR): Evidence from studies of primitive glasses and melt inclusions in minerals. Abstracts IGC. Washington D.C., P. 147.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**, 412.
- Srinivasa Rao, Radhakrishna M. (2014) Crustal structure and nature of emplacement of the 85E Ridge in the Mahanadi offshore based on constrained potential field modeling: Implications for intraplate plume emplaced volcanism. *J. Asian Earth Sciences*. **85**, 80-96.
- Stracke A. (2012) Earth's heterogeneous mantle: a product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chem. Geol.* **330–331**, 274-299.
- Turner S., Hawkesworth C., Rogers N., King P. (1997) U-Th isotope disequilibria and ocean island basalt generation in the Azores. *Chem. Geol.* **139**(1–4), 145-164.
- Turner M., Turner S., Mironov N., Portnyagin M., Hornerl K. (2017) Can magmatic water contents be estimated from clinopyroxene phenocrysts in some lavas? A case study with implications for the origin of the Azores Islands. *Chem. Geol.* **466**, 436-445.
- Vogt P.R., Jung W.-Y. (2018) The “Azores geosyncline” and plate tectonics: research history, synthesis, and unsolved puzzles. in: *Volcanoes of the Azores, Active Volcanoes of the World*, Kueppers U., Beier C. (eds.) 27-77.
- Yang T., Shen Y., van der Leeb S., Solomon S.C., Hung Sh.-H. (2006) Upper mantle structure beneath the Azores hotspot from finite-frequency seismic tomography. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 11-26.
- White W.M. (2010) Oceanic island basalts and mantle plumes: the geochemical perspective. *Annual Review of Earth Planet. Sci. Lett.* **38**, 133-160.
- Widom E., Shirey S.B. (1996) Os isotope systematics in the Azores: implications for mantle plume sources. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142** (3–4), 451-465.
- Willig M., Stracke A., Beier C., Salters V.J.M. (2020) Constraints on mantle evolution from Ce–Nd–Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **272**, 36-53.

ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД¹

© 2021 г. О. А. Никитенко^а, *, В. В. Ершов^а, **

^аИнститут морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки, 1Б, Южно-Сахалинск, 693022 Россия

*e-mail: nikitenko.olga@list.ru

**e-mail: valery_ershov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Впервые выполнено обобщение и анализ данных о химическом составе вод 175 наземных грязевых вулканов мира. Получены эмпирические функции плотности вероятности для основных анионов и катионов и сделаны оценки их средних концентраций (кларков). Определены корреляционные связи между геохимическими показателями исследованных проб (Na и Cl, Na/Cl и HCO₃, Cl/Vг и Cl, Cl/V и HCO₃, и др.), на основе которых рассматриваются условия формирования грязевулканических вод. Изученные воды, в основном, являются слабощелочными с минерализацией в диапазоне от 5 до 25 г/л. В большинстве случаев они принадлежат к Cl–Na типу (около 58%), реже встречаются воды Cl–HCO₃–Na и HCO₃–Cl–Na типов – около 23 и 12% соответственно. При формировании грязевулканических очагов в них локализуются главным образом седиментационно-погребенные морские воды. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом связаны с взаимодействием в системе “вода–порода–газ” (канал грязевого вулкана). Среди таких взаимодействий можно отметить поступление CO₂ в грязевые вулканы, гидролиз алюмосиликатов, сорбцию-десорбцию из обменного комплекса глин, иллитизацию смектита, сульфатредукцию, осаждение карбонатных минералов. Показано, что большую роль играют также процессы разбавления (метеорными и дегидратационными водами) и испарительного концентрирования. Наложение всех этих процессов, интенсивность протекания которых отличается в разных грязевых вулканах, обуславливает наблюдаемое многообразие химического состава грязевулканических вод.

Ключевые слова: грязевые вулканы, подземные воды, химический состав, катионы, анионы, географическое распределение, взаимодействие вода–порода–газ

DOI: 10.31857/S0016752521090041

ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм – это глобальное геологическое явление, которое обеспечивает фокусированные восходящие потоки подземных флюидов в разломных зонах осадочных бассейнов. По современным оценкам на Земле насчитывается более 2500 грязевых вулканов, расположенных как на суше, так и на дне морей и океанов (Алиев и др., 2015). Подавляющее большинство вулканов сконцентрировано в пределах двух планетарных орогенических поясов – Альпийско-Гималайского и Тихоокеанского. Многие вопросы, касающиеся процессов грязевого вулканизма, относятся к важным и актуальным направлениям современных исследований в области наук о Земле (Алиев и др., 2015; Mazzini, Etiope, 2017). В част-

ности, грязевые вулканы, представляя собой природный аналог буровой скважины, дают ценную геолого-геохимическую информацию о земных недрах. Они считаются индикатором региональных геодинамических процессов (в частности, подготовки и реализации землетрясений), рассматриваются как один из критериев оценки нефтегазового потенциала региона. Грязевой вулканизм является также опасным природным явлением, которое необходимо учитывать при строительстве и эксплуатации инженерных сооружений.

Основной проблематикой с точки зрения фундаментальной науки является механизм деятельности грязевых вулканов, включая вопросы образования грязевулканических очагов, источников грязевулканических флюидов, а также последующей эволюции этих флюидов в процессе их миграции на земную поверхность. Для ответа на многие из этих вопросов необходимо изучение характеристик и генезиса вод грязевых вулканов.

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521090041.

С одной стороны, эти воды в основном сингенетичны питающим грязевулканическим резервуарам, что позволяет делать суждения в пользу различных гипотез образования грязевых вулканов. С другой стороны, грязевулканические воды активно участвуют в физико-химических процессах, протекающих в грязевых вулканах, и хорошо показывают динамику этих процессов. В настоящее время опубликовано довольно много работ, посвященных вопросам геохимии вод грязевых вулканов из разных регионов мира. Однако анализ глобальных закономерностей химического состава этих вод не проводился. Мы полагаем, что систематизация общемировых данных позволит лучше понять общие (универсальные) черты проявлений грязевого вулканизма, а также установить его региональные (специфические) особенности. Ранее подобное обобщение было выполнено нами для данных об изотопном составе водорода и кислорода вод наземных грязевых вулканов Земли (Никитенко, Ершов, 2017). Далее мы будем использовать здесь некоторые полученные результаты из этой работы.

Грязевые вулканы могут быть плохо выражены в рельефе (вулканы, которые длительное время находятся в состоянии покоя) или вовсе недоступны для визуального распознавания (подводные вулканы). Кроме того, может так оказаться, что на интересующем нас участке на самом деле наблюдаются проявления разгрузки флюидов иного генезиса — например, термоминеральные источники. Между тем для минимизации природных рисков, обусловленных грязевым вулканизмом, необходимо своевременно распознавать потенциально опасные участки с грязевулканическими проявлениями, поскольку именно там вероятны сильные извержения. Достаточно надежное обнаружение грязевых вулканов возможно по комплексу геофизических работ, но это довольно дорогостоящее и трудоемкие исследования (особенно в морских условиях). Отсюда следует необходимость поиска более простых и дешевых способов. Мы полагаем, что идентификация грязевых вулканов возможна по изотопному и химическому составу разгружаемых подземных флюидов. Для этого необходимо знать характерные (реперные) значения соответствующих геохимических показателей, которые можно получить только на представительной выборке данных. Это обуславливает один из прикладных аспектов наших гидрогеохимических исследований грязевых вулканов.

С учетом вышесказанного целью данной работы является обобщение и анализ гидрохимических данных для грязевых вулканов из разных регионов Земли, чтобы выяснить характер распределения основных компонентов ионно-солевого состава в грязевулканических водах, определить корреляционные связи между этими компонен-

тами, а также оценить их средние концентрации (кларки), что позволит выявить наиболее типичный химический состав грязевулканических вод.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе использованы литературные данные о химическом составе вод 175 наземных грязевых вулканов, из которых в общей сложности отобрано около 400 проб (Косыгин, 1935; Чернышевская, 1958; Шилов и др., 1961; Куришко и др., 1968; Сирьк, 1968; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978; Мельников, Ильев, 1989; Лаврушин и др., 1996; Лаврушин и др., 2003; Лаврушин и др., 2005; Буякайте и др., 2014; Лаврушин и др., 2015; Челноков и др., 2015; Ершов, Левин, 2016; Ершов, 2017; Ершов, Никитенко, 2017; Motyka et al., 1989; Dia et al., 1999; Minissale et al., 2000; Capozzi, Picotti, 2002; Martinelli, Judd, 2004; You et al., 2004; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; Mazzini et al., 2009; Chao et al., 2011; Madonia et al., 2011; Nakada et al., 2011; Chao et al., 2013; Pennisi et al., 2013; Ray et al., 2013; Oppo et al., 2014). Опробованные вулканы расположены в разных странах мира — Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США (Аляска), Тайване, Туркменистане, Тринидаде и Тобаго.

Распространение грязевых вулканов на континентах, а также в морях и океанах, контролируется расположением альпийских горных сооружений (Холодов, 2012). При этом грязевой вулканизм проявляется, главным образом, в предгорных и межгорных впадинах, где в прошлые геологические эпохи происходило наиболее интенсивное накопление мощных толщ терригенно-глинистых кайнозойских отложений. Мощность осадочного чехла в крупных грязевулканических провинциях составляет 10–20 км (Холодов, 2012). В этом отношении одним из наиболее ярких примеров является Южно-Каспийский осадочный бассейн, где в плиоцен-четвертичное время наблюдалось лавинное (до 3 км/млн лет) осадконакопление и сформировался мощный (до 25 км) осадочный кайнозойский комплекс (Фейзулаев, 2013). Как следствие, наиболее интенсивное проявление грязевой вулканизм получил в восточной части Азербайджана и прилегающей акватории Каспийского моря. Ареал размещения грязевых вулканов занимает площадь 60 тыс. км² (Алиев и др., 2015). По количеству грязевых вулканов, их разнообразию и интенсивности извержений этот регион не имеет аналогов в мире. Обычно области распространения грязевых вулканов совпадают с наиболее крупными нефтегазоносными бассейнами и соответствующими им элизионными системами. Предполагается, что богатые органическим веществом осадочные отложения непрерывно генерируют углеводородные газы, скапливающиеся под

глинистыми покрывками. Это является одной из причин возникновения аномально высоких пластовых давлений, которыми характеризуются грязевулканические очаги. Развитие дизъюнктивных нарушений, к которым приурочены грязевые вулканы, создает благоприятные условия для миграции подземных флюидов на поверхность. Заметим, что другими возможными причинами формирования аномально высоких пластовых давлений могут быть элизионные катагенетические преобразования в осадочных толщах, а также тектонические напряжения, способствующие интенсивному отжатию газоводных флюидов из осадочного чехла (Алиев и др., 2015; Mazzini, Etiore, 2017).

О глубине корней грязевых вулканов обычно судят по стратиграфической привязке твердых выбросов. Считается, что возраст самых древних обломков соответствует наибольшей глубине проникновения корней вулканов в осадочный чехол. В образовании грязевулканической брекчии преобладающую роль играют отложения кайнозойского комплекса и только в редких случаях в твердых выбросах вулканов встречаются более древние мезозойские (юрские и меловые) отложения (Якубов, Алиев, 1978; Якубов и др., 1980). При этом в работе (Холодов, 2012) выражаются большие сомнения в отношении мелового возраста наиболее глубоко проникающих корней вулканов. Высказано мнение о том, что обломки меловых пород могут захватываться уже гораздо позднее – в процессе извержений грязевых вулканов при наличии нарушений стратиграфической последовательности залегания слоев.

В первом приближении можно считать, что районы распространения грязевых вулканов характеризуются двумя типами современных геодинамических обстановок, которые соответствуют двум типам границ литосферных плит – зонам субдукции и внутриконтинентальной коллизии (Dimitrov, 2002). В пределах Тихоокеанского пояса выделяются активные континентальные окраины, являющиеся зонами субдукции, тогда как Альпийско-Гималайский пояс является наиболее ярким примером проявления континентальной коллизии. В пределах Тихоокеанского пояса располагаются грязевые вулканы Аляски, о. Сахалин и Тайваня, в зоне Альпийско-Гималайского пояса – Италии, Туркменистана, Азербайджана, Грузии, Керченского и Таманского п-овов. При этом большинство грязевых вулканов расположено в Альпийско-Гималайском поясе (Dimitrov, 2002). Здесь встречаются самые крупные и активные вулканы, примером чему является Азербайджан – классический регион развития грязевого вулканизма. Отметим, что не все грязевулканические провинции укладываются в предложенную в работе (Dimitrov, 2002) схему. В частности, согласно работе (Dimitrov, 2002), грязевые вулканы

Южного Тринидада приурочены к тектонически сложной и неоднозначной границе между Карибской и Южно-Американской литосферными плитами, а грязевые вулканы Китая – за пределами активных тектонических поясов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для характеристики химического состава грязевулканических вод мы использовали формулу Курлова, представляющую собой псевдодробь, в числителе которой в убывающем порядке указывается процент-эквивалентное содержание анионов, а в знаменателе – катионов. Наименование химического типа грязевулканических вод давали в соответствии с классификацией С.А. Шукарева, в которой название химического типа складывается отдельно из преобладающих анионов и катионов, содержания которых превышают 25%-экв, расположенных в порядке их убывания (Шукарев, 1934).

Составленная нами база гидрохимических данных о грязевых вулканах содержит, в том числе, результаты химико-аналитических определений, которые были опубликованы очень давно (начиная с 1935 г.). Поэтому перечень определяемых компонентов для некоторых проб зачастую ограничен только главными анионами и катионами, т.е. без определения микрокомпонентов. Для отдельных проб отсутствуют определения даже некоторых макрокомпонентов (чаще всего HCO_3^-). В таких случаях отсутствующий компонент ионно-солевого состава определялся расчетным путем исходя из принципа электронейтральности. Согласно этому принципу в водном растворе, содержащем анионы и катионы, сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов. Всего насчитывается 133 пробы, для которых содержание какого-либо компонента определялось расчетным путем. Пробы грязевулканических вод, для которых отсутствовали два компонента и более, не включались в формулу Курлова, т.е. не участвовали в определении гидрохимического типа. Также для некоторых проб грязевулканических вод в литературе приводится только суммарная концентрация натрия и калия, которая в этом случае приближенно считалась равной концентрации натрия. Заметим, что доля таких проб от общего массива данных ничтожно мала – всего насчитывается 14 таких проб.

Вероятно, для некоторых проб при химическом анализе существуют достаточно большие погрешности в количественном определении, поскольку при наличии в результатах анализа всех главных анионов и катионов не всегда хорошо соблюдается принцип электронейтральности. При хорошо выполненном анализе расхождение между суммой эквивалентов анионов и катионов

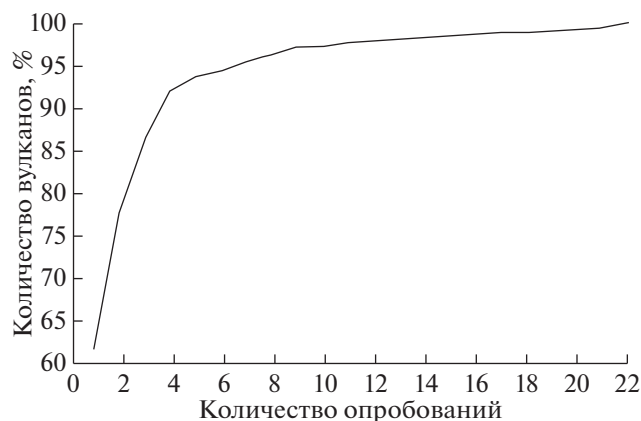


Рис. 1. Кумулятивная кривая распределения исследуемых грязевых вулканов по количеству опробований.

находится в пределах 1%, однако вполне допустим анализ при расхождении до 2–3%, при расхождении свыше 5% анализ следует считать недостаточно точным (Алекин, 1953). Средний показатель расхождения в электронейтральности для всей выборки данных равен 3.6%. При этом для отдельных проб расхождение в электронейтральности составляет более 5%. В общей сложности насчитывается 57 таких проб. Наибольшее зафиксированное нами расхождение в электронейтральности составило более 20%. В нашей базе данных всего три таких пробы — из вулканов Chunglun (21.5%) и Liyushan (23.6%) на Тайване (You et al., 2004), также из вулкана Дуздаг (22.2%) в Азербайджане (Лаврушин и др., 2015). Опираясь на цифры установленной погрешности, необходимо учитывать, что воды грязевых вулканов характеризуются довольно разнообразным химическим составом. Они могут содержать компоненты, присутствующие в водном растворе в ионной форме, но их концентрации в природных водах обычно малы (соединения бора, комплексные органические соединения и др.). Поэтому эти компоненты могут и не определять при химическом анализе. Однако они при этом могут вносить свой вклад в несоответствие сумм эквивалентов анионов и катионов. По этой причине, а также учитывая их немногочисленность, было принято решение не исключать “сомнительные” пробы из дальнейшего анализа данных, т.е. в расчет принимались все опубликованные результаты.

Последующая обработка составленной нами базы данных о химическом составе грязевулканических вод проводилась с помощью методов математической статистики. При этом предпочтение отдавалось методам непараметрической статистики, которые менее чувствительны к выбросам — результатам измерения, выделяющимся по каким-либо причинам из общей выборки. В частности, для изучения взаимосвязей между различными компонентами химического состава грязевулканиче-

ских вод использовался коэффициент ранговой корреляции Спирмена (Холлендер, Вулф, 1983). По сравнению с коэффициентом корреляции Пирсона он, помимо устойчивости к выбросам, позволяет анализировать нелинейные связи между переменными. Поскольку в общей выборке данных могут встречаться экстремально большие или малые значения (выбросы), то для оценки средних концентраций основных компонентов ионно-солевого состава (кларков) грязевулканических вод использовались медианные значения соответствующих гидрохимических показателей, которые также устойчивы к выбросам.

Обсуждая методику исследований, следует подробно обговорить следующие нюансы. Грязевые вулканы имеют разную степень опробования — на каких-то из них может быть отобрана всего одна проба, а на других может быть отобрано гораздо большее количество проб (из разных грифонов и/или в разные годы). Теоретически возможно, что грязевые вулканы с большим числом опробований могут исказить изучаемые гидрогеохимические закономерности. В частности, зависимость между какими-либо гидрохимическими показателями, которая на самом деле присуща только для вулкана с большим числом опробований, может быть ошибочно приписана всей анализируемой выборке вулканов. Другими словами, локальная закономерность ошибочно будет считаться глобальной закономерностью. Подобные ошибки возможны, когда в исследуемой выборке есть вулканы, число опробований которых составляет значительную долю от общего объема грязевулканических проб. Мы полагаем, что указанные ошибки могут возникать, когда эта доля составляет не менее 10–15% всех проб. В нашем случае, когда объем базы данных составляет около 400 проб, ошибки были бы возможны при наличии 40–60 проб из одного и того же вулкана. В нашей базе данных вулканы с таким большим числом опробований отсутствуют. Подавляющее большинство грязевых вулканов опробовано от одного до четырех раз (рис. 1). Максимальное число опробований встречается у вулканов Дашгиль (21 проба) в Азербайджане, Wushanting (22 пробы) и Chunglun (17 проб) на Тайване. При этом химический состав разных водных проб с одного и того же вулкана достаточно сильно отличается, т.е. на отдельно взятом вулкане имеется такая же естественная вариабельность, которая присуща для всей совокупности проб из разных вулканов. Кроме того, нами проведены специальные тесты, когда по каждому грязевому вулкану рассчитывалась одна средняя проба и анализ данных осуществлялся в формате “один вулкан — одна проба”. Эти тесты показали, что при таком подходе все полученные нами статистические выводы и связи не претерпевают существенных изменений. Однако при этом уменьшается общий

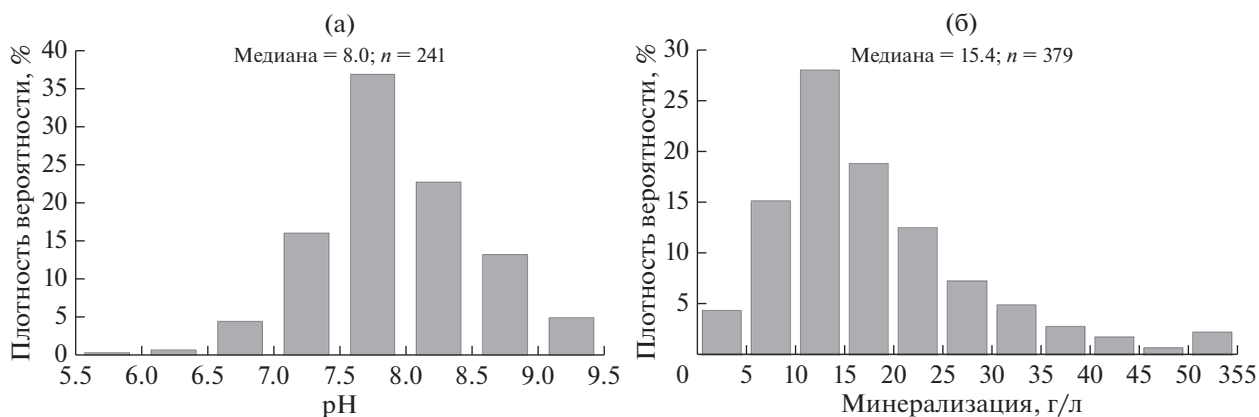


Рис. 2. Эмпирическая плотность вероятности значений pH и общей минерализации для вод наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб). Медиана характеризует среднее значение (кларк) соответствующего показателя грязевулканических вод.

объем проб, что плохо сказывается на устойчивости (робастности) результатов статистической обработки данных. Полный массив данных является, по нашему мнению, гораздо более информативным и читатель всегда имеет возможность самостоятельно сделать выводы по исходным данным. Поэтому мы не видим здесь оснований для фильтрации (исключения) каких-либо проб или вулканов из дальнейшего анализа составленной нами базы данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для основных гидрохимических показателей построены эмпирические распределения плотности вероятности (рис. 2, 3). Видно, что воды грязевых вулканов мира являются в основном нейтральными, слабощелочными или щелочными (рис. 2а). Небольшая доля грязевулканических вод (менее 2% всех проб) отличается слабощелочной реакцией среды. Минерализация вод варьирует в довольно широких пределах – встречаются как пресные, так и соленые воды, а также рассолы (рис. 2б). Однако для большей части проб (около 75%) характерен небольшой разброс минерализации – от 5 до 25 г/л. Доля пресных вод (до 1 г/л) составляет чуть больше 1% от общего числа проб. Воды с такой низкой минерализацией встречаются в грязевых вулканах Тамани и Тайваня. Такая низкая минерализация грязевулканических вод может быть обусловлена, например, поступлением в грязевую вулкан большого количества инфильтрационных, дегидратационных или конденсационных вод. Согласно классификации (Шварцев, 1996) около 2% грязевулканических вод представляют собой градацию от слабых до сверхкрепких рассолов с содержанием растворенных солей от 50 до 354 г/л. Такие высокоминерализованные воды характерны для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана.

В грязевых вулканах Азербайджана встречаются слабые и крепкие рассолы (Косыгин, 1935; Лагунова, 1978), тогда как в вулканах Туркменистана – слабые, крепкие и сверхкрепкие рассолы (Лаврушин и др. 2015; Mazzini et al., 2009). Столь высокая соленость грязевулканических вод может быть обусловлена процессами выщелачивания соленосных отложений или эвапоритизации (испарительного концентрирования).

В анионном составе вод грязевых вулканов преобладают Cl^- и HCO_3^- . Концентрация Cl^- изменяется в диапазоне от 0.04 до 175 г/л. При этом около 72% грязевулканических вод характеризуются содержанием Cl^- от 2 до 12 г/л (рис. 3б). Содержание HCO_3^- более 2 г/л отмечается для 50% всех проб, максимальная концентрация HCO_3^- составляет 15 г/л (рис. 3г). Концентрация SO_4^{2-} в пробах варьирует в широком диапазоне значений, однако для большинства грязевых вулканов (87% проб) содержание SO_4^{2-} составляет менее 200 мг/л (рис. 3е). Основным катионом в грязевулканических водах является Na^+ . Его концентрация изменяется от 0.01 до 109 г/л, при этом 80% всех проб лежат в диапазоне от 2 до 10 г/л (рис. 3а). Остальные катионы представлены в значительно меньших концентрациях. Содержание Mg^{2+} составляет менее 150 мг/л для 83% проб, содержание K^+ – менее 100 мг/л для 87% проб, содержание Ca^{2+} – менее 100 мг/л для 80% всех проб (рис. 3в, 3д, 3ё). Грязевулканические воды характеризуются высокими концентрациями В, которые сопоставимы здесь с концентрацией основных анионов и катионов (рис. 3ж). Для 84% проб содержание бора находится в пределах 200 мг/л, однако его максимальная концентрация может

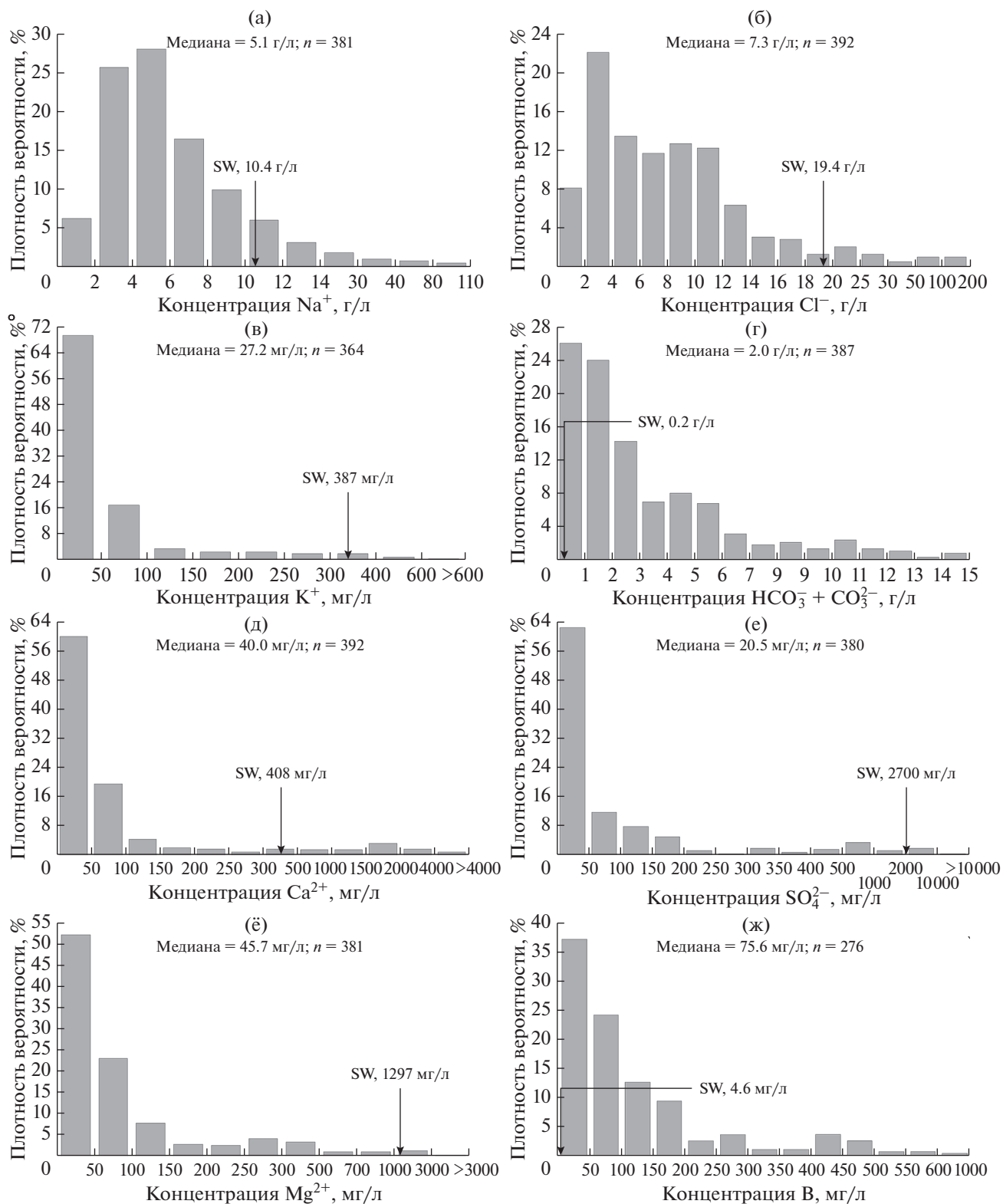


Рис. 3. Эмпирическая плотность вероятности концентраций основных компонентов в водах наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб). Для сравнения показаны концентрации соответствующих компонентов в морской воде (SW). Медиана характеризует среднюю концентрацию (кларк) соответствующего показателя грязе-вулканических вод.

Таблица 1. Матрица коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для гидрохимических показателей

Компонент	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B	pH
Cl ⁻	1	-0.31	0.88	0.39	0.49	0.53	-0.11	-0.38
HCO ₃ ⁻		1	0.07	0.23	-0.33	0.03	0.60	0.13
Na ⁺			1	0.54	0.35	0.62	0.16	-0.32
K ⁺				1	0.28	0.32	0.21	-0.20
Ca ²⁺					1	0.55	-0.27	-0.45
Mg ²⁺						1	0.19	-0.30
B							1	0.31
pH								1

Примечания. Статистически незначимые элементы матрицы выделены курсивом (для уровня значимости 0.01), средние и высокие значения коэффициентов корреляции – жирным шрифтом.

достигать значения 915 мг/л. Используя собранные материалы, сделаны оценки средних концентраций основных компонентов ионно-солевого состава (кларков) грязевулканических вод, в качестве которых были приняты медианные значения по соответствующим выборкам гидрохимических показателей (рис. 3). Полученные средние концентрации компонентов необходимы для обособления (выделения) грязевулканических вод из всего многообразия природных вод. Соответственно, средние концентрации компонентов химического состава грязевулканических вод можно использовать для разработки методов идентификации участков суши или морского дна, где происходит разгрузка грязевулканических флюидов.

По изотопным характеристикам ($\delta^{18}\text{O}$, δD) есть основания полагать, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, которые в дальнейшем смешиваются с дегидратационными и метеорными водами (Никитенко, Ершов, 2017). Химический состав грязевулканических вод сильно отличается от исходных морских вод, причем не только по минерализации, но и по соотношению основных анионов и катионов. Видно, что эти воды истощены K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , но обогащены Na^+ , HCO_3^- и B. Мы можем предположить широкий спектр различных процессов, обуславливающих формирование химического состава грязевулканических вод: разбавление пресными водами (метеорными, дегидратационными и др.), эвапоритизация (испарительное концентрирование), адсорбция-десорбция водовмещающими породами, растворение водовмещающих пород (конгруэнтное и инконгруэнтное, т.е. гидролиз), осаждение вторичных минералов из водного раствора, растворение подземных газов, жизнедеятельность микроорганизмов и др. Эти процессы

накладываются друг на друга, но относительный вклад каждого из них может быть неодинаков. В грязевулканических водах концентрации основных анионов и катионов изменяются в широком диапазоне – на два-три порядка. Логично предположить, что одними из основных процессов, контролирующих содержание всех компонентов ионно-солевого состава исследуемых вод, является разбавление и эвапоритизация. Поэтому концентрации Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} имеют статистически значимые положительные корреляции с концентрацией Cl^- , который выступает как консервативный анион (табл. 1). Аналогичными причинами мы объясняем тот факт, что K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} положительно коррелируют с Na^+ . Процессы разбавления-эвапоритизации маскируют связи, которые обусловлены другими процессами – с меньшим вкладом в формирование химического состава грязевулканических вод. Наглядным примером этому является ситуация с такими компонентами, как Na^+ , Cl^- и HCO_3^- . Видно, что между концентрациями Na^+ и Cl^- существует сильная положительная корреляция (рис. 4). При этом большинство фигуративных точек на диаграмме Na^+ и Cl^- лежат выше и линии разбавления морской воды, и линии растворения галита, т.е. наблюдается избыток Na^+ . Корреляционная связь между концентрациями Na^+ и HCO_3^- является статистически незначимой (табл. 1). Однако отношение Na/Cl положительно коррелирует с концентрацией HCO_3^- , коэффициент ранговой корреляции Спирмена здесь равен 0.82 (рис. 5). Из сказанного следует, что для уменьшения влияния основных факторов (разбавления-эвапоритизации) при анализе корреляционных связей в ряде случаев целесообразно применять нормировку на концентрацию Cl^- .

Процессы разбавления-эвапоритизации могут контролировать также концентрацию B в грязе-

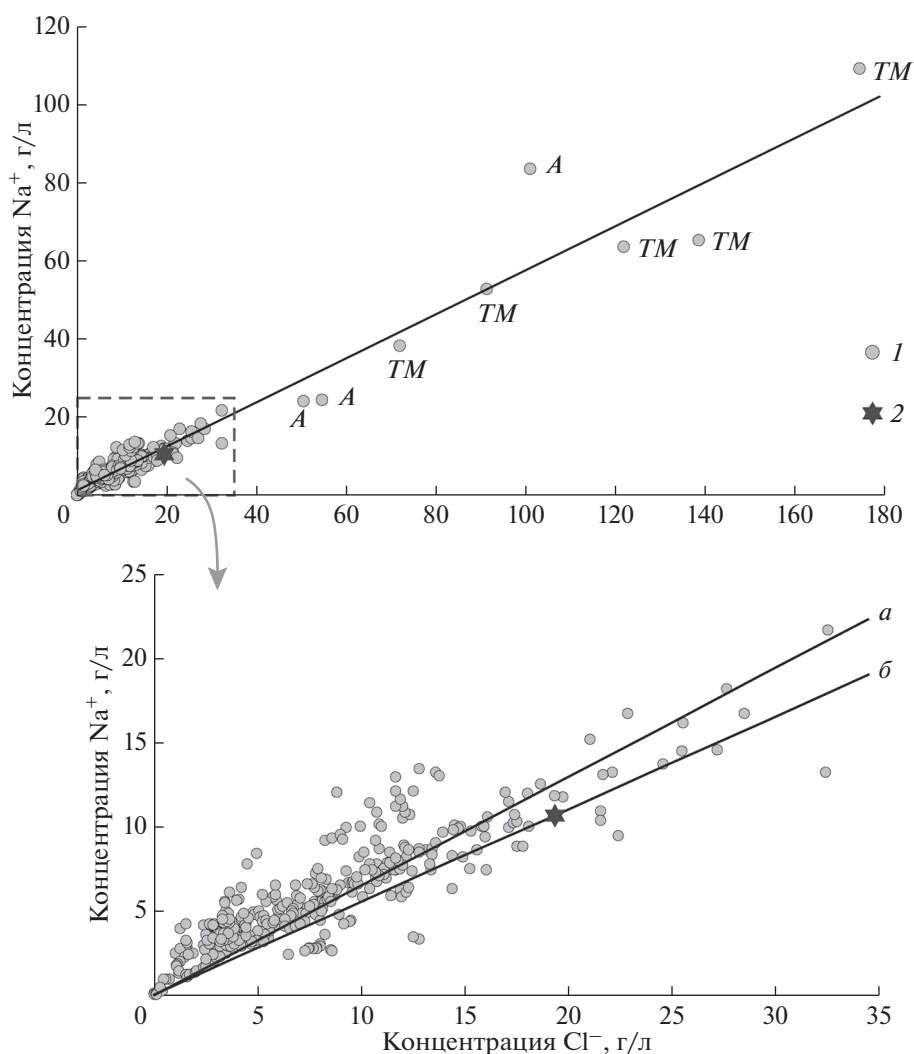


Рис. 4. Соотношение концентраций Cl^- и Na^+ в водах наземных грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. На верхнем рисунке сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек, на нижнем рисунке показаны линия растворения галита (а) и линия разбавления морской водой (б). Буквами А, ТМ отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана соответственно.

вулканических водах, т.е. можно ожидать положительную корреляцию между Cl^- и В. В работе (Köster et al., 2019) проанализировано содержание Cl^- и В в природных водах из разных гидрогеологических обстановок и показано, что эти компоненты положительно коррелируют в широком диапазоне концентраций – от 1 до 100000 мг/л для Cl^- и от 0.01 до 1000 мг/л для В. Однако в нашем случае корреляция между Cl^- и В отсутствует (табл. 1). Следовательно, основная часть вариаций концентрации В в грязевулканических водах не связана с процессами разбавления-эвапоритизации. Поступление бора в грязевулканические воды принято объяснять его десорбцией из глинистых минералов при катагенетическом процессе превращения смектита в иллит (Лаврушин и др., 2015; Kopf, Deyhle, 2002; Hensen et al., 2004; Sokol

et al., 2019). Иллитизация смектита сопровождается выделением большого количества изотопно тяжелой и маломинерализованной дегидратационной воды. Это объясняет положительную корреляцию между содержаниями бора и кислорода-18 в грязевулканических водах по общемировым данным (Никитенко, Ершов, 2017). Тогда можно было бы ожидать отрицательную корреляцию между Cl^- и В. Здесь следует отметить, что в лабораторных экспериментах десорбция бора из глины происходит с увеличением температуры и практически полностью завершается при достижении 100°C (You et al., 1995). При дальнейшем повышении температуры (около 200°C) происходит только мобилизация бора, связанного с кристаллической решеткой. Процесс иллитизации смектита в реальных геологических условиях начинается в диапазоне

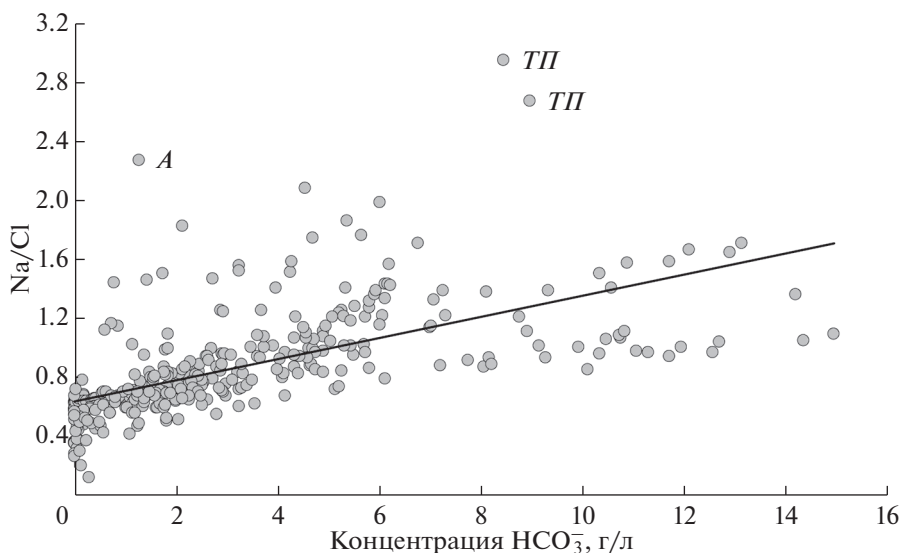


Рис. 5. Соотношение концентрации HCO_3^- и отношения Na/Cl в водах грязевых вулканов Земли. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *А*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Таманского п-ова соответственно.

температур 60–90°C и завершается в диапазоне температур 90–140°C (Freed, Peacor, 1989). Такой большой разброс пороговых температур объясняется тем, что ход реакции иллитизации смектита контролируется в основном кинетическими факторами (Pytte, Reynolds, 1989). Существует обратная корреляция между температурой и временем реакции: при температуре 250°C превращение смектита в иллит занимает около 10 лет, при температуре 70°C – около 300 млн лет. Мы видим, что температурные диапазоны десорбции бора и иллитизации смектита во многом пересекаются, но не совпадают полностью. Из результатов лабораторных экспериментов по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях хорошо видно, что возможны ситуации, когда концентрация Cl^- в поровой воде еще остается высокой (т.е. дегидратация еще не началась), а концентрация B уже значительно увеличилась (Hüpers, Kopf, 2012). Все сказанное объясняет наблюдаемое отсутствие корреляции между Cl^- и B .

Интересно отметить слабую положительную корреляцию между pH и концентрацией B в грязевулканических водах (табл. 1). Известно, что в реакциях адсорбции-десорбции бора часто наблюдается гистерезис (Goldberg, 1997). При низких pH адсорбция бора не является полностью обратимой, т.е. при десорбции бор в глинах удерживается в большем количестве, чем при адсорбции (Chen, 2009). С повышением pH гистерезис уменьшается и адсорбированный бор становится все более доступным для десорбции. Этим можно объяснить, хотя бы отчасти, наблюдаемую корреляцию между pH и B .

Для морской воды отношение Na/Cl равно 0.53 (Войткевич и др., 1990). При низких концентрациях HCO_3^- отношение Na/Cl в грязевулканических водах очень близко к этому значению (рис. 5). Это согласуется с нашим предположением о том, что исходной водной фазой в грязевулканических очагах являются воды морского генезиса. Заметим, что инфильтрогенные рассолы тоже могут иметь значения Na/Cl , которые мало отличаются от морской воды. Однако рассолы, образующиеся за счет растворения галогенных отложений (в частности галита) характеризуются значениями Cl/Br , которые будут гораздо выше, чем в морской воде. Тогда как значения Cl/Br в большинстве грязевулканических проб близки к аналогичному показателю в морской воде (как правило, немного ниже). Более подробный анализ соотношения Cl/Br в грязевулканических водах будет выполнен нами позже. По нашему мнению, положительная корреляционная связь между Na/Cl и HCO_3^- указывает на то, что поступление в грязевые вулканы водорастворимых форм неорганического углерода (в первую очередь CO_2) является одним из ведущих факторов метаморфизации исходных седиментационно-погребенных морских вод. В работе (Hensen et al., 2007) высокое отношение Na/Cl в опресненной (по отношению к морской) воде из грязевых вулканов Кадисского залива пытаются объяснить по следующей схеме: при иллитизации смектита выделяется большое количество пресной дегидратационной воды, что сопровождается сбросом из смектита в эту воду некоторого количества натрия, а затем эта вода растворяет небольшое количество галита. Однако

эта схема кажется нам несколько искусственной и неоправданно усложненной, к тому же она не объясняет корреляции между Na/Cl и HCO_3^- , т.к. предполагает независимое поступление дополнительных количеств Na^+ и HCO_3^- в грязевулканические воды. Лабораторные эксперименты по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях показывают, что непосредственно сама дегидратация смектита практически не изменяет отношения Na/Cl , которое в экспериментах остается примерно таким же, как у морской воды (Hüpers, Kopf, 2012).

Поступление водорастворимых форм неорганического углерода в грязевые вулканы возможно из нескольких источников. Это может происходить при биодегградации нефти, в результате чего образуется довольно большое количество изотопно тяжелого CO_2 ($\delta^{13}\text{C} > +2\text{‰ PDB}$); процесс протекает в диапазоне температур 20–70°C (Milkov, 2011). Известно, что грязевые вулканы часто пространственно сопряжены с нефтегазовыми месторождениями, а выбросы некоторых грязевых вулканов содержат нефть. В работе (Etiope et al., 2009) отмечается, что около 50% грязевых вулканов выделяют углекислый газ с $\delta^{13}\text{C} > +5\text{‰ PDB}$. Хотя концентрация CO_2 в газовых выбросах таких грязевых вулканов редко превышает 10 об. %. В большинстве случаев в грязевулканических газах преобладает слабо растворимый в воде CH_4 — его содержание может доходить до 99 об. %. В связи с этим можно ожидать, что концентрация HCO_3^- в грязевулканических водах будет увеличиваться в результате анаэробного окисления метана (АОМ) — микробиального процесса, протекающего в бескислородных условиях (Knittel, Voetius, 2009). Данный процесс повсеместно привлекается для объяснения образования карбонатных построек в местах просачивания метана в морских осадках, включая морские грязевые вулканы. АОМ сопровождается сульфатредукцией, что хорошо объясняет очень низкие концентрации SO_4^{2-} в грязевулканических водах. Однако необходимо учитывать, что высокая скорость АОМ обеспечивается наличием большого количества SO_4^{2-} . На морском дне SO_4^{2-} непрерывно поступает из морской воды, которая служит практически неисчерпаемым источником этого аниона. Тогда как в грязевых вулканах, расположенных на суше, имеется ограниченный запас SO_4^{2-} — из исходных седиментационно-погребенные морских вод. Поэтому процесс АОМ, вероятно, слабо выражен в наземных грязевых вулканах, хотя совсем исключить его нельзя, поскольку здесь также обнаруживают присутствие анаэробных метанотрофов (Wrede et al., 2012; Rep et al., 2018). Отметим, что в выбросах грязевых вулканов Азербайджана обнаружены кри-

сталлы пирита, образование которых объясняется процессом сульфатредукции, протекающим в зоне контакта углеводородных флюидов и пластовых вод (Алиев и др., 2017). При этом по мнению авторов этой работы сульфат-ионы в водах грязевых вулканов Азербайджана имеют, прежде всего, поверхностное происхождение, являясь продуктом окисления сульфидов из грязевулканических брекчий и коренных пород. Не исключается также поступление некоторого количества сульфат-ионов в грязевулканические каналы с подземными водами из загипсованных толщ. На наш взгляд, все эти процессы, скорее всего, имеют локальное распространение и не могут обеспечить интенсивное и повсеместное поступление сульфат-ионов в грязевые вулканы в глобальном масштабе. Косвенно об этом свидетельствует тот факт, что концентрации сульфатной серы в грязевулканических водах Азербайджана очень неоднородны — высокие значения наблюдаются только для некоторых вулканов (в выбросах которых чаще всего и обнаруживается пирит), тогда как ее фоновое содержание довольно невелико (Алиев и др., 2017). Неорганический углерод может поступать в грязевулканические воды и в результате производства органических кислот в осадочных отложениях и последующей их ферментации (Haese et al., 2006). Отмечается, что высокие концентрации органических кислот в поровых водах наблюдаются в интервале температур от 60 до 140°C — при меньших и больших температурах происходит их микробиальное и термогенное разложение соответственно. Следовательно, во время восходящей миграции грязевулканических вод происходит микробиальное разложение органических кислот (в частности, ферментация ацетата) с образованием CO_2 и CH_4 . Возможны также случаи, когда в грязевулканические очаги попадает некоторое количество глубинного CO_2 , образующегося при дегазации мантии или термическом разложении карбонатов. Примером здесь может являться Южно-Сахалинский грязевой вулкан, в газовых выбросах которого преобладает CO_2 (60–85 об. %) с соответствующей изотопной меткой (от –8 до –4‰ PDB), а изливаемые воды характеризуются очень высокими концентрациями HCO_3^- — от 6 до 12.5 г/л (Ершов и др., 2011; Ершов, Никитенко, 2017).

Поступление неорганического углерода в грязевулканических воды (прежде всего, растворение CO_2) усиливает их агрессивность к водовмещающим алюмосиликатным породам (например, к альбиту — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), что приводит к более интенсивному выщелачиванию Na^+ из водовмещающих пород. Таким образом, мы полагаем, что под действием CO_2 в грязевых вулканах происходит непрерывный гидролиз алюмосиликатов, который приводит в конечном итоге к синхронному

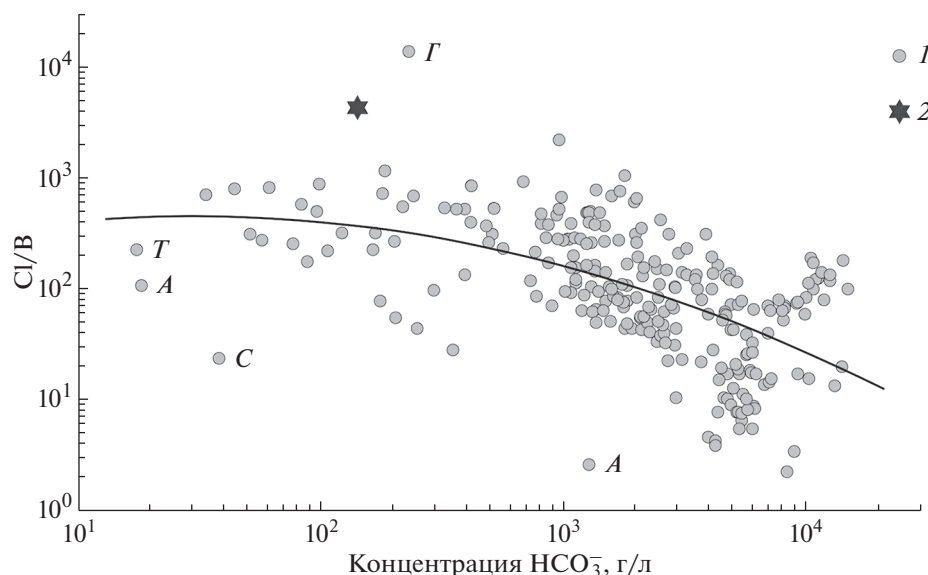


Рис. 6. Соотношение концентрации HCO_3^- и Cl/V в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *A*, *G*, *C*, *T* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана, Грузии, о. Сахалин и Тайваня соответственно.

накоплению в водном растворе Na^+ и HCO_3^- . Это объясняет наблюдаемую положительную корреляцию между Na/Cl и HCO_3^- . Развивая наши рассуждения, можно предположить, что воды грязевых вулканов, в газовых выбросах которых отмечается высокое содержание CO_2 , будут иметь высокие концентрации HCO_3^- и повышенные значения Na/Cl относительно морской воды. Проверка этой гипотезы выходит за рамки данной работы, но сама ее постановка свидетельствует о назревшей необходимости совместного анализа гидро-, газо- и литохимических показателей грязевого вулканизма. В настоящее время эти показатели в подавляющем большинстве случаев рассматриваются отдельно друг от друга.

Существует положительная корреляция между концентрациями HCO_3^- и V (табл. 1). Эта связь будет видна более отчетливо, если использовать такую пару показателей, как HCO_3^- и Cl/V (рис. 6). В этом случае коэффициент ранговой корреляции Спирмена будет равен -0.64 , т.е. меняет знак и увеличится по абсолютному значению. Выше было показано, что отношение Na/Cl отражает степень метаморфизации грязевулканических вод под действием CO_2 . Для пары показателей Na/Cl и Cl/V коэффициент ранговой корреляции Спирмена будет равен уже -0.74 . На корреляцию между HCO_3^- и V ранее уже обращали внимание другие исследователи (Haese et al., 2006; Sokol et al., 2019). В работе (Sokol et al., 2019) говорится о том, что повышение содержания

HCO_3^- в глубинных резервуарах грязевых вулканов дополнительно ускоряет взаимодействие вода-порода и грязевулканические воды обогащаются макро- и микрокомпонентами, в том числе бором. В работе (Haese et al., 2006) обсуждаемая связь объясняется тем, что ферментация органических кислот и десорбция бора из глин протекают в схожих температурных диапазонах, т.е. накопление HCO_3^- и V происходит практически одновременно при разгрузке грязевулканических вод.

Известно, что в морской воде значение Cl/V составляет около 4200 (Войткевич и др., 1990). Несмотря на морской генезис первичных грязевулканических вод, отношение Cl/V в них существенно ниже, чем в морской воде (рис. 6). В большинстве случаев (около 80% проб) отношение Cl/V составляет менее 400. Такие низкие значения говорят о сильном обогащении исследуемых вод бором – даже если концентрация HCO_3^- такая же низкая, как и в морской воде. Это указывает на то, что даже самые близко расположенные к поверхности грязевулканические очаги находятся на глубинах, где температуры уже недостаточны для интенсивной десорбции бора из глин.

Реакция иллитизации смектита протекает с потреблением калия, который фиксируется в иллите. Считается, что при диагенезе погребенных осадков для превращения смектита в иллит требуется наличие калия в водном растворе (McKinley et al., 2003). Отсутствие доступного калия может повысить стабильность смектита и ингибировать процесс трансформации глинистых минералов. Из лабораторных экспериментов, выполненных при

разных температурах и давлениях, следует, что в процессе дегидратации смектита уменьшение концентрации Cl^- в морских поровых водах сопровождается понижением концентрации K^+ (Hüpers, Kopf, 2012). Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что состояние с нулевой концентрацией K^+ в водном растворе достигается при концентрации Cl^- 9–12 г/л. В грязевулканических водах концентрации Cl^- в 50% всех проб составляют менее 7.3 г/л, но концентрация K^+ в них редко бывает менее 10 мг/л. При этом коэффициент ранговой корреляции между K^+ и Cl^- здесь довольно невысокий (0.39). Можно предположить, что существуют источники дополнительного поступления калия в водный раствор. Мы полагаем, что под действием CO_2 в грязевых вулканах происходит интенсивное растворение калийсодержащих минералов (в частности, калиевых полевых шпатов), обуславливающее одновременное накопление в водах K^+ и HCO_3^- . На это указывает достаточно тесная положительная корреляционная связь между K/Cl и Na/Cl — коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.52. Часть выщелоченного калия расходуется на дальнейшую иллитизацию смектита, способствуя еще большему опреснению грязевулканических вод. Сказанное объясняет также слабую отрицательную корреляцию между Cl^- и HCO_3^- (табл. 1). Хотя свой вклад в эту корреляцию могут вносить и другие факторы. Например, из-за эффекта высаливания, который заключается в уменьшении растворимости CO_2 с повышением солености воды. Известно, что после растворения в воде одного моля NaCl растворимость CO_2 в этой воде уменьшается примерно на 20% (Наумов и др., 1971). Или, например, по причине частичного подавления АОМ при высокой солености воды (Maignien et al., 2013).

Концентрация Ca^{2+} в грязевулканических водах во многом регулируется карбонатным равновесием. Об этом свидетельствуют отрицательные корреляции между Ca^{2+} и HCO_3^- , а также Ca^{2+} и рН (табл. 1). Высокие концентрации HCO_3^- и относительно высокие значения рН приводят к тому, что грязевулканические воды достигают состояния перенасыщения относительно CaCO_3 , что указывает на возможность осаждения карбонатных минералов. Действительно, осаждение карбоната кальция в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана наблюдалось нами в серии лабораторных экспериментов (Никитенко, 2019). Пробы воды из разных грифонов вулкана были помещены в пластиковые контейнеры и хранились при комнатной температуре в темном месте. Через интервалы времени от 1 до 3 суток измерялись основные параметры карбонатной системы

грязевулканических вод — рН, концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и Ca^{2+} . В течение эксперимента наблюдалось непрерывное снижение концентрации Ca^{2+} , которая за одну-две недели уменьшается более чем на порядок. Элементный анализ образовавшегося осадка на стенках и дне контейнеров показал, что этот осадок на 97% состоит из карбоната кальция. Термодинамические расчеты показали, что карбонатно-кальциевое равновесие в исследуемых водах смещено в сторону осаждения карбонатов — значения индекса насыщения по CaCO_3 находились в диапазоне от 1.1 до 1.8. Мы полагаем, что наблюдаемые изменения в химическом составе грязевулканических вод связаны с высвобождением растворенного в них углекислого газа. Для подтверждения данного предположения дополнительно были проведены опыты, в которых образцы грязевулканических вод подвергались искусственной дегазации. В этих опытах наблюдалось аналогичное изменение параметров карбонатной системы — в том числе, снижение концентрации Ca^{2+} .

Концентрация Mg^{2+} в грязевулканических водах контролируется, вероятно, несколькими более-менее равнозначными факторами. Наиболее отчетливо проявляется тенденция разбавления-эвапоритизации, на которую мы указывали выше. Грязевулканические воды истощены Mg^{2+} по сравнению с морской водой. Существует также довольно тесная положительная корреляционная связь между Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1). Мы полагаем, что некоторая часть магния удаляется из водного раствора при осаждении карбонатных минералов, а другая его часть при доломитизации — замещении Ca^{2+} и Mg^{2+} в известняках. Возможно также поглощение Mg^{2+} глинистыми минералами в результате сорбционных процессов. Кроме того, наблюдается слабая положительная корреляция между Mg/Cl и Na/Cl — коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.19. Мы интерпретируем это как результат гидролиза алюмосиликатов под действием CO_2 . Другими словами, связь между Mg^{2+} и HCO_3^- в грязевулканических водах имеет неоднозначный характер. Вероятно, содержание Mg^{2+} характеризуется состоянием динамического равновесия и стремится к некоторому своему оптимальному диапазону. При одних условиях — относительно низкой концентрации Mg^{2+} — происходит извлечение Mg^{2+} из водовмещающих пород и его накопление в водном растворе. При других условиях — относительно высокой концентрации Mg^{2+} и повышенной щелочности — происходит выведение Mg^{2+} из водного раствора. Все это обуславливает отсутствие корреляции между Mg^{2+} и HCO_3^- (табл. 1).

Отношение Cl/Br в морской воде в среднем равно 293 (Войткевич и др., 1990). В грязевулка-

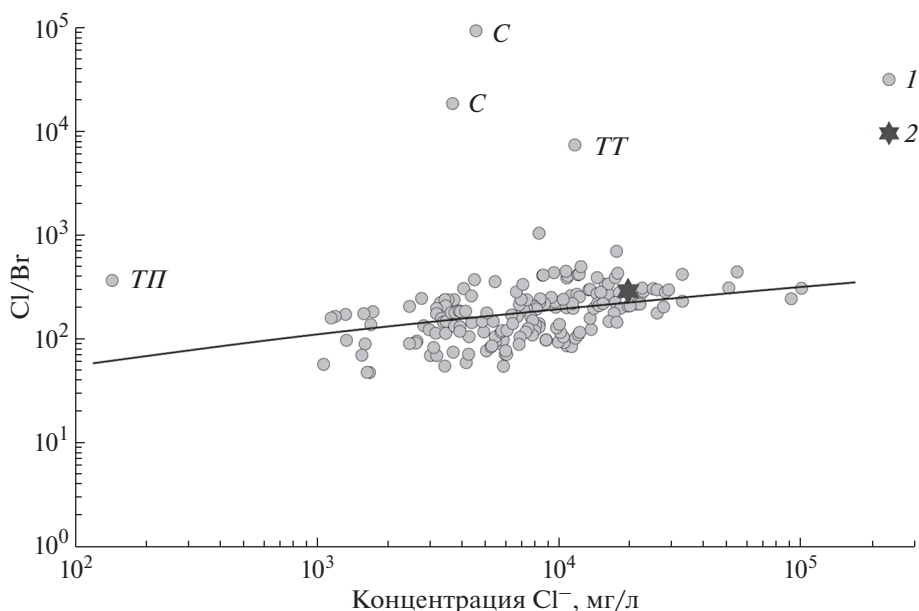


Рис. 7. Соотношение концентрации Cl^- и Cl/Br в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *C*, *ТТ*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов о. Сахалин, Тринидада и Тобаго и Таманского п-ова соответственно.

нических водах этот показатель в основном находится в диапазоне от 50 до 450. Для 16% всех проб отношение Cl/Br составляет 293 ± 50 , т.е., учитывая возможные погрешности химического анализа, можно считать практически идентичным морской воде. Отношение Cl/Br в грязевулканических водах имеет тенденцию к понижению при уменьшении солёности – коэффициент ранговой корреляции Спирмена здесь равен 0.48 (рис. 7). Видно, что при солёности выше, чем солёность морской воды (от 35 до 192 г/л), отношение Cl/Br в исследуемых водах мало отличается от значения этого показателя в морской воде. Следовательно, формирование таких высокоминерализованных вод в грязевых вулканах обусловлено в основном процессами эвапоритизации (вероятно, в условиях сухого и жаркого климата), поскольку увеличение солёности за счет растворения галита сопровождается высокими значениями отношения Cl/Br . Низкие значения отношения Cl/Br в сочетании с пониженной минерализацией, можно попытаться объяснить поступлением брома, как и бора, в результате десорбции из обменного комплекса глинистых минералов (Лаврушин, 2012). Лабораторные эксперименты по уплотнению смектита при высоких давлениях (до 150 МПа) и температурах (до 150°C) показывают, что отношение Cl/Br в вытесненной воде практически не изменяется (Strydom et. al., 2019). В то же время в экспериментах других исследователей установлено, что уплотнение морских осадков при нагревании приводит к снижению отношения Cl/Br в по-

ровых растворах за счет увеличения концентрации Br^- , а в некоторых случаях также за счет незначительного понижения концентрации Cl^- (Красинцева, 1968). Возможно, что обсуждаемая тенденция снижения Cl/Br при уменьшении солёности обусловлена смешением грязевулканических и метеорных вод. Как правило, пресные метеорные воды имеют отношения Cl/Br ниже, чем для морской воды (Alcalá, Custodio, 2008). Снижение отношения Cl/Br может также происходить из-за поступления в грязевулканические воды биогенного брома – из отложений, содержащих достаточно большое количество органического вещества. Экспериментальные исследования в работе (Красинцева, 1968) показывают, что содержание органического углерода в осадочных отложениях коррелирует с концентрацией Br^- в поровых растворах. В этих экспериментах было установлено, что в образце морского осадка с содержанием органического углерода более 3% концентрация брома в поровом растворе была выше, чем в образце с содержанием органического углерода менее 1%. Кроме того, при нагревании образцов (до 80°C), обогащение поровых растворов Br^- происходило более интенсивно уже на ранних этапах эксперимента. Это подтверждает извлечение Br^- из комплекса органических соединений, поскольку повышенные температуры активизируют процессы разложения органического вещества.

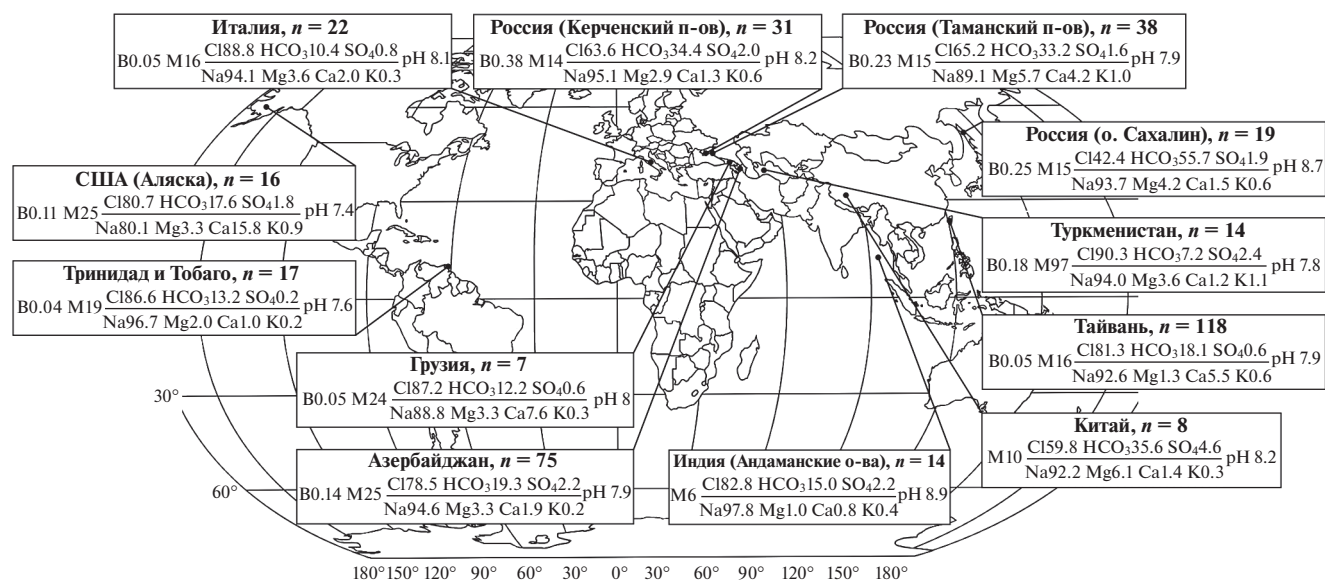


Рис. 8. Пространственное (географическое) распределение химического состава вод наземных грязевых вулканов Земли. Химический состав представлен в виде формулы Курлова, в которой показаны средние значения компонентов (минерализация и содержание бора приведены в г/л). Возле названия региона указано количество проб, использованных для расчета минерализации грязевулканических вод.

Нами выполнен также анализ пространственного распределения химического состава вод наземных грязевых вулканов мира (рис. 8). Видно, что гидрохимические показатели для грязевых вулканов из разных регионов имеют свои отличительные особенности. Осреднение химического состава по регионам показывает, что грязевулканические воды в основном принадлежат к Cl–Na и Cl–HCO₃–Na типам. Однако в отдельных вулканах встречаются воды HCO₃–Cl–Na типа. Количество проб с таким типом вод распределено по грязевулканическим провинциям следующим образом: о. Сахалин – 17, Азербайджан – 9, Керченский п-ов – 7, Таманский п-ов – 6, Тайвань – 5, Китай – 2. Минерализация грязевулканических вод также несколько отличается в разных регионах. Наименьшей соленостью характеризуются воды грязевых вулканов Индии – средний показатель составляет около 6 г/л. Наиболее высокие значения минерализации установлены для вод грязевых вулканов Туркменистана – в среднем 97 г/л. При этом минерализация вод для разных вулканов внутри каждого региона может довольно сильно отличаться. Максимальный коэффициент вариации для минерализации наблюдается для Туркменистана и составляет 103%. Необходимо отметить, что воды грязевых вулканов в разных регионах имеют различную степень геохимической изученности, что отражается на объемах анализируемых выборок. Большие выборки (более 75 проб) имеются только для двух регионов – Азербайджана и Тайваня. Наименьшей изученностью и соответственно небольшим числом

опробований отличаются грязевые вулканы Грузии и Китая (менее 10 проб). К среднерегionalным значениям, рассчитанным по малым выборкам, следует относиться достаточно критично, поскольку они могут существенно измениться в дальнейшем при увеличении объема данных. Отметим также, что в разных регионах довольно сильно варьирует содержание бора в грязевулканических водах. Высокое содержание бора (в среднем 230–380 мг/л) отмечается для грязевых вулканов Керченского и Таманского п-ов, о. Сахалин. Наиболее низкие концентрации бора (в среднем 40–50 мг/л) характерны для грязевых вулканов Тринидада и Тобаго, Тайваня, Италии и Грузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ общемировых данных позволил установить общие особенности химического состава грязевулканических вод. Построены эмпирические плотности распределения основных гидрохимических показателей грязевых вулканов, сделаны оценки средних концентраций (кларков) для этих показателей. Приведенные средние концентрации компонентов химического состава грязевулканических вод могут быть полезны для идентификации участков развития грязевого вулканизма, когда мы можем предполагать их наличие по геофизическим, литологическим или геоморфологическим данным. При этом необходимо не только использовать средние концентрации отдельных компонентов напрямую, но

оперировать и соотношениями между ними – Na/Cl, Cl/Br, Cl/I, K/Cl и др.

Грязевулканические воды в основном являются слабощелочными, минерализация находится преимущественно в диапазоне от 5 до 25 г/л. Эти воды, как правило, истощены K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и обогащены Na^+ , HCO_3^- , B, Br⁻ по сравнению с морской водой. Как правило, грязевулканические воды принадлежат к Cl–Na типу – около 58% всех проб. Меньшее распространение получили воды Cl– HCO_3^- –Na типа (около 23%) и HCO_3^- –Cl–Na типа (около 12%). Иногда встречаются воды Cl–Na–Ca типа (около 4%).

Изотопные характеристики ($\delta^{18}O$, δD), генетические коэффициенты (Na/Cl, Cl/Br) позволяют говорить о том, что первичными грязевулканическими водами являются седиментационно-погребенные морские воды. Затем на этапе заложения и развития грязевулканических очагов происходит ряд процессов, которые изменяют исходное соотношение между компонентами солевого состава: поступление CO_2 (обогащение HCO_3^-), гидролиз алюмосиликатов (обогащение Na^+), десорбция бора из глин (обогащение B), иллитизация смектита (опреснение и истощение K^+), сульфатредукция (истощение SO_4^{2-}), осаждение карбонатов (истощение Ca^{2+} и Mg^{2+}). И, как мы полагаем, уже в основном на современном этапе грязевулканической деятельности происходит разбавление метеорными водами и испарительное концентрирование (эвапоритизация). Некоторые из этих процессов генетически связаны между собой, как, например, поступление CO_2 в грязевые вулканы и выщелачивание дополнительного Na^+ из водовмещающих пород. Другие процессы не имеют генетической связи – например, десорбция бора из глин и иллитизация смектита. Однако температурные интервалы протекания этих процессов во многом перекрываются, что обуславливает корреляции между разными компонентами химического состава грязевулканических вод.

Анализ пространственного распределения химического состава показал, что имеются некоторые отличия между грязевыми вулканами из разных регионов – по минерализации, содержанию бора, гидрокарбонат-иона, отношению Na/Cl и др. Мы полагаем, что наблюдаемые региональные отличия вод указывают на разную степень постседиментационных изменений в грязевых вулканах исходных талассогенных вод. Во многом это связано с разными интенсивностью и источниками поступления CO_2 в грязевые вулканы. По нашему мнению, поступление CO_2 – это один из ведущих факторов метаморфизации грязевулканических вод. Каналы грязевых вулканов сле-

дует рассматривать не просто как геохимически инертные пути миграции подземных вод из глубоких горизонтов осадочного чехла на земную поверхность. Грязевые вулканы представляют собой сложную геохимическую систему, в которой происходит интенсивное взаимодействие водопорода-газ, что обуславливает перераспределение химических элементов между различными фазами грязевулканического вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-15-50133 Экспансия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1953) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 480 с.
- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. (2015) Атлас грязевых вулканов мира. Баку: "Nafta-Press", 322 с.
- Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., Кох С.В., Сокол Э.В., Петров О.Л. (2017) Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. *Литология и полезные ископаемые*. 5, 409-419.
- Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. (2014) Изотопные системы стронция в водах грязевых вулканов Таманского полуострова. *Литология и полезные ископаемые*. 1, 52-59.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. (1990) *Справочник по геохимии*. М.: Недра, 480 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. (2011) Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью. *ДАН*. 440(2), 256-261.
- Ершов В.В., Левин Б.В. (2016) Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова. *ДАН*. 471(1), 82-87.
- Ершов В.В. (2017) К вопросу изменчивости химического состава сопочных вод (на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана). *Тихоокеанская геология*. 36(1), 80-88.
- Ершов В.В., Никитенко О.А. (2017) Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.). *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. 4–1, 110-120.
- Ильев А.Я., Сапрыгин С.М., Сырык И.М. (1970) Извержение Пугачевского грязевого вулкана в 1967 г. *Известия Сахалинского отдела Географического общества СССР*. 1, 92-99.
- Косыгин А.И. (1935) Воды грязевых вулканов западной Туркмении. *Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук*. 8–9, 1029-1039.
- Красинцева В.В. (1968) *Гидрогеохимия хлора и брома*. М.: Наука, 196 с.
- Куришко В.А., Месяц И.А., Тердовидов А.С. (1968) Гидрогеология грязевого вулканизма Керченского полуострова. *Геологический журн*. 28(1), 49-59.

- Лагунова И.А., Гемп С.Д. (1978) Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов. *Советская геология*. **8**, 108-124.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. (1996) Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным). *Литология и полезные ископаемые*. **6**, 625-647.
- Лаврушин В.Ю., Корф А., Deyhle A., Степанец М.И. (2003). Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия). *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 147-182.
- Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеев А.С. (2005) Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия). *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 143-158.
- Лаврушин В.Ю. (2012) *Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления*. (Отв. ред. Поляк Б.Г.), Труды ГИН РАН, вып. 599, М.: ГЕОС, 348 с.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. (2015) Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования. *Литология и полезные ископаемые*. **1**, 3-29.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. (1989) О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине. *Тихоокеанская геология*. **3**, 42-49.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин*. М.: Атомиздат, 240 с.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. (2017) Глобальные закономерности формирования изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод. *Вестник КРАУНЦ*. **34**(2), 49-60.
- Никитенко О.А. (2019) Карбонатная система грязевулканических вод на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана. *Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. Иркутск, 8–14 апреля 2019 г.*, 119-120.
- Сирый И.М. (1968) *Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор*. М.: Наука, 248 с.
- Фейзулаев А.А. (2013) О роли давления в термokatалитических процессах в осадочном комплексе Южно-Каспийского бассейна. *Геология и геофизика*. **54**(2), 262-270.
- Холлендер М., Вулф Д. (1983) *Непараметрические методы статистики*. М.: Финансы и статистика, 518 с.
- Холодов В.Н. (2012) Грязевые вулканы: распространение и генезис. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. **4**, 5-27.
- Чернышевская З.А. (1958) О грязевых вулканах в южной части Сахалина. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. **6**, 118-130.
- Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В. Веселов О.В., Харитоновна Н.А., Шакиров Р.Б. (2015) Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома. *Тихоокеанская геология*. **34**(5), 81-95.
- Шилов В.Н., Захарова М.А., Ильев А.Я., Подзоров А.В. (1961) Извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана весной 1959 г. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. **10**, 83-99.
- Шварцев С.Л. (1996) *Общая гидрогеология*. М.: Недра, 423 с.
- Щукарев С.А. (1934) Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. *Труды Государственного центрального института курортологии*. **5**, 159-167.
- Якубов А.А., Алиев Ад.А. (1978) Грязевые вулканы. М.: Знание, 56 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А., Бабазаде А.Д., Велиев М.М., Гаджиев Я.А., Гусейнзаде И.Г., Кабулова А.Я., Кастрюлин Н.С., Матанов Ф.А., Мустафаев М.Г., Рахманов Р.Р., Сафарова О.Б., Сеидов А.Г. (1980) Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: ЭЛМ, 167 с.
- Alcalá, F.J., Custodio E. (2008) Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *J. Hydrol.* **359**(1-2), 189-207.
- Capozzi R., Picotti V. (2002) Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted normal faults. *Terra Nova*. **14**(5), 363-370.
- Chen W.-T., Ho S.-B., Lee D.-Y. (2009) Effect of pH on Boron Adsorption-Desorption Hysteresis of Soils. *Soil Science*. **174**(6), 330-338.
- Chao H.C., You C.F., Wang B.S. Chung C.H., Huang K.F. (2011) Boron isotopic composition of mud volcano fluids: Implications for fluid migration in shallow subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **305**(1-2), 32-44.
- Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. (2013) The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **114**, 29-51.
- Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. (1999) Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**(7-8), 1023-1038.
- Dimitrov L.I. (2002). Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Sci. Rev.* **59**(1-4), 49-76.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H. (2009) Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology*. **26**(9), 1692-1703.
- Freed R.L., Peacor D.R. (1989) Variability in temperature of the smectite-illite reaction in Gulf Coast sediments. *Clay Minerals*. **24**(2), 171-180.
- Goldberg S. (1997) Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*. **193**(1-2), 35-48.
- Hensen C., Wallmann K., Schmidt M., Ranero C.R., Suess E. (2004) Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica – A window to the subducting slab. *Geology*. **32**(3), 201-204.
- Haese R.R., Hensen C., de Lange, G.J. (2006) Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin. *Marine Geology*. **225**(1-4), 191-208.
- Hensen C., Nuzzo M., Hornibrook E., Pinheiro L.M., Bock B., Magalhães V.H., Brückmann, W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz – indications for hydrothermal imprint. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**(5), 1232-1248.

- Hamada Y., Tanaka K., Miyata Y. (2009) Geologic structure and geochemistry of Taiwanese mud volcanoes. *J. Geology*. **118**(3), 408-423.
- Hüpers A., Kopf A.J. (2012) Effect of smectite dehydration on pore water geochemistry in the shallow subduction zone: An experimental approach. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**(1), 16 p.
- Kopf A., Deyhle A. (2002) Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chem. Geol.* **192**(3-4), 195-210.
- Knittel K., Boetius A. (2009) Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annu. Rev. Microbiol.* **63**(1), 311-334.
- Köster M.H., Williams L.B., Kudejova P., Gilg H.A. (2019) The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits. *Chem. Geol.* **510**, 166-187.
- Liu C.C., Jean J.S., Nath B., Lee M.K., Hor L.I., Lin K.H., Maity J.P. (2009) Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water-sediment interaction and groundwater arsenic enrichment. *Applied Geochemistry*. **24**(9), 1793-1802.
- Motyka R.J., Pobeda R.J., Jeffrey A. (1989) Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes in the Copper River basin, Alaska. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**(1), 29-41.
- Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O., Tassi G.F. (2000) Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics*. **319**(3), 199-222.
- McKinley J.M., Worden R.H., Ruffell A.H. (2003) Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *Clay Mineral Cements in Sandstones*. **34**, 109-128.
- Martinelli G., Judd A. (2004) Mud volcanoes of Italy. *Geol. J.* **39**(1), 49-61.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S., Guliyev I., Akhmanov G.G., Fallik T., Banks D. (2009) When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan. *Mar. Pet. Geol.* **26**(9), 1704-1715.
- Mazzini A., Etiope G. (2017) Mud volcanism: An updated review. *Earth-Science Reviews* **168**, 81-112.
- Madonia P., Grassa F., Cangemi M., Musumeci C. (2011) Geomorphological and geochemical characterization of the 11 August 2008 mud volcano eruption at S. Barbara village (Sicily, Italy) and its possible relationship with seismic activity. *Nat. Hazard. Earth. Sys.* **11**(5), 1545-1557.
- Milkov A.V. (2011) Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs. *Org. Geochem.* **42**(2), 184-207.
- Maignien L., Parkes R.J., Cragg B., Niemann H., Knittel K., Coulon S., Akhmetzhanov A., Boon N. (2013) Anaerobic oxidation of methane in hypersaline cold seep sediments. *FEMS Microbiology Ecology*. **83**(1), 214-231.
- Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U., Zheng G., Shimizu H., Hattori K.H. (2011) A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China. *Applied Geochemistry*. **26**(7), 1065-1076.
- Oppo D., Capozzi R., Nigarov A., Esenov P. (2014) Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan. *Mar. Pet. Geol.* **57**, 122-134.
- Pytte A.M., Reynolds R.C. (1989) *The Thermal Transformation of Smectite to Illite. Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories: New York.* Springer-Verlag, 133-140.
- Pennisi M., Battaglia S., Martinelli G. (2013) Mineralogy and boron geochemistry of mud volcanoes from Northern Apennines (Italy). *Mineral. Mag.* **77**, 1947.
- Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K., Deshpande R.D., Rao D.K., Patil D.J., Awasthi N., Bhutani R., Bhushan R., Dayal A.M. (2013) Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chem. Geol.* **347**, 102-113.
- Ren G., Ma A., Zhang Y., Deng Y., Zheng G., Zhuang X., Zhuang G., Fortin D. (2018) Electron acceptors for anaerobic oxidation of methane drive microbial community structure and diversity in mud volcanoes. *Environ. Microbiol.* **20**(7), 2370-2385.
- Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. (2019) Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone. *Chem. Geol.* **525**, 58-81.
- Strydom J., Eggenkamp H., Sterpenich J., Agrinier P., Richard A., Grgic D., Gaire P., Mosser-Ruck R., Gaucher E.C. (2019) Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ evolution in seawater expelled during the compaction of MX-80 smectite. *E3S Web of Conferences*. **98**, 6 p.
- Wrede C., Brady S., Rockstroh S., Dreier A., Kokoschka S., Heinzelmann S.M., Heller C., Reitner J., Taviani M., Daniel R., Hoppert M. (2012) Aerobic and anaerobic methane oxidation in terrestrial mud volcanoes in the Northern Apennines. *Sediment. Geol.* **263-264**, 210-219.
- You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Rosenbauer R., Bischoff J.L. (1995) Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(12), 2435-2442.
- You C.F., Gieskes J.M., Lee T., Yuic T.F., Chen H.W. (2004) Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism. *Appl. Geochem.* **19**(5), 695-707.

ИЗМЕНЕНИЕ ЗРЕЛОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И РЕАЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ИСТОРИИ ПОГРУЖЕНИЯ МАТЕРИНСКИХ ПОРОД БАСЕЙНА МАННАР, ШЕЛЬФ ШРИ ЛАНКА

© 2021 г. Ю. И. Галушкин^а, *, Е. П. Дубинин^а, **

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Музей Землеведения, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yu_gal@mail.ru

**e-mail: edubin08@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.02.2020 г.

После доработки 12.09.2020 г.

Принята к публикации 25.10.2020 г.

Реконструкции истории погружения и термической эволюции бассейна Маннар с применением системы моделирования бассейнов ГАЛО позволили численно оценить историю изменения температуры и зрелости ОВ потенциальных материнских пород бассейна и проследить за их изменениями с удалением от оси древнего рифта. Анализ показал, что органическое вещество (ОВ) юрских пород в разрезах скв. Pearl 1 и Dorado North, расположенных в бортовой области древнего рифта, остается в пределах “нефтяного окна” ($0.50 \leq Ro \leq 1.30\%$). В то же время в осадочных разрезах скв. Pseudo Mannar Deer и Baggasuda, близких к оси рифта, зрелость ОВ материнских пород юры заметно превышает пределы этого “окна”. На бортовых площадях бассейна, удаленных от оси древнего рифта потенциальные материнские породы юры генерируют в основном тяжелую и легкую нефть и совсем немного газа, тогда как на площадях, близких к оси, ОВ юрских формаций генерирует преимущественно газ. Анализ показывает, что тепловая активизация литосферы в верхнем мелу оказала заметное влияние на температуру и зрелость юрских пород на площадях скв. Pseudo Mannar Deer и Baggasuda, близких к оси древнего рифта, однако ее влияние заметно уменьшается на площадях, удаленных от этой оси.

Ключевые слова: шельф Шри Ланки, бассейн Маннар, пассивная окраина, моделирование бассейнов, генерация углеводородов

DOI: 10.31857/S001675252109003X

ВВЕДЕНИЕ

Бассейн Маннар – один из крупнейших геологических районов поиска месторождений углеводородов (УВ) в Шри Ланке (рис. 1). Геологическая и термическая история бассейна подробно рассмотрена в недавней работе (Galushkin, Dubinin, 2020). В ней многочисленные данные по геологической истории бассейна, структуре его осадочного чехла и составу пород, измерениям глубинных температур и отражательной способности витринита использовались для численной 1-D реконструкции истории погружения и термической эволюции бассейна Маннар в районе четырех скважин: Pearl-1, Dorado North, Pseudo Mannar Deer и Baggasuda (рис. 1). В настоящей статье мы воспользовались результатами расчета термических историй потенциальных материнских формаций бассейна, описанными в работе (Galushkin, Dubinin, 2020), чтобы оценить изменение зрелости пород и их потенциала генерации УВ на

участках пассивной окраины, различающихся степенью растяжения ее литосферы.

Изучение геологической истории бассейна Маннар предполагает по меньшей мере два периода рифтогенеза в изучаемом районе (Baillie et al., 2003; Premarathne et al., 2016). Первый из них относится к распаду Восточной и Западной Гондваны в период средней юры (Molnar, Tarronniér, 1975; Ratnayake et al., 2017) и связан с раскрытием Индийского океана (McKenzie, Sclater, 1971). Вращение Шри-Ланки против часовой стрелки относительно Индии во время этого этапа рифтогенеза (Yoshida et al., 1992) привело к растяжению земной коры между Индией и Шри Ланкой (Premarathne et al., 2016). Вторая фаза рифтогенеза связана с отделением “большой” Индии от Антарктиды около 142 млн лет назад. Около 134 млн лет назад она сменилась пострифтовой стадией остывания литосферы, во время которой бассейн погружался подобно аналогичным структурам

пассивных окраин (Kularathna et al., 2020). Эта стадия прерывалась фазой излияния жидких базальтов, максимум которой приходился на конец мела (маастрихт). Считалось, что такое излияние жидких базальтов могло быть связано с аналогичным событием в провинции Декан, которое, в свою очередь, объяснялось влиянием горячего пятна Ренюньен (Premarathne et al., 2016; Kularathna et al., 2020). Сейсмические данные указывают также на инверсию в эоцене, связанную с гималайским орогеном. Таким образом, бассейн залива Маннар представляет собой авлакоген или недоразвитый рифт, возникший как результат растяжения литосферы между Индией и Шри-Ланкой во время раскола Гондваны и так и не сумевший перейти в стадию спрединга моря с образованием океанической коры (Rana et al., 2008; Herath et al., 2017). Непрерывное погружение бассейна Маннар с начала рифтогенеза привело к отложению более чем 6 км осадков (Ratnayake et al., 2017; Kularathna et al., 2020).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Осадочные разрезы трех скважин и одной псевдоскважины вместе с информацией по геологической истории рассматриваемого региона служили основой для численного моделирования термической истории бассейна Маннар в работе (Galushkin, Dubinin, 2020) и истории реализации углеводородного потенциала предполагаемых материнских свит бассейна в настоящей статье. Расчеты проводились с использованием системы моделирования осадочных бассейнов ГАЛО, принципы работы которой подробно рассмотрены в книге (Галушкин, 2007). Осадочные разрезы, используемые в расчетах, строились на основании интерпретации сейсмических профилей и данных бурения в работах (Ratnayake, Sampey, 2015; Premarathne et al., 2016; Ratnayake et al., 2017; Kularathna et al., 2015; 2020). Более подробно они рассматриваются в работе (Galushkin, Dubinin, 2020), согласно которой юрский и нижнемеловой осадочные комплексы первой рифтовой и частично пострифтовой стадий состоят в основном из крупнозернистых песчаных пород с относительно тонкими пластами глины и глинистых песчаников, в то время как палеогеновые и неогеновые отложения бассейна Маннар представлены переслаивающимися известняками, аргиллитами и песчаниками (Premarathne et al., 2016). Литологический состав пород бассейна представлен на примере осадочного разреза скв. Barracuda в табл. 1. Мощности осадочных слоев в современном разрезе бассейна можно оценить по сечениям на рис. 2, соответствующим геологическому времени $t = 0$. Этот рисунок показывает результаты численных реконструкций истории погружения и изменения температуры пород четырех осадочных разрезов бассейна, расположенных вдоль профиля, показанного на рис. 1.

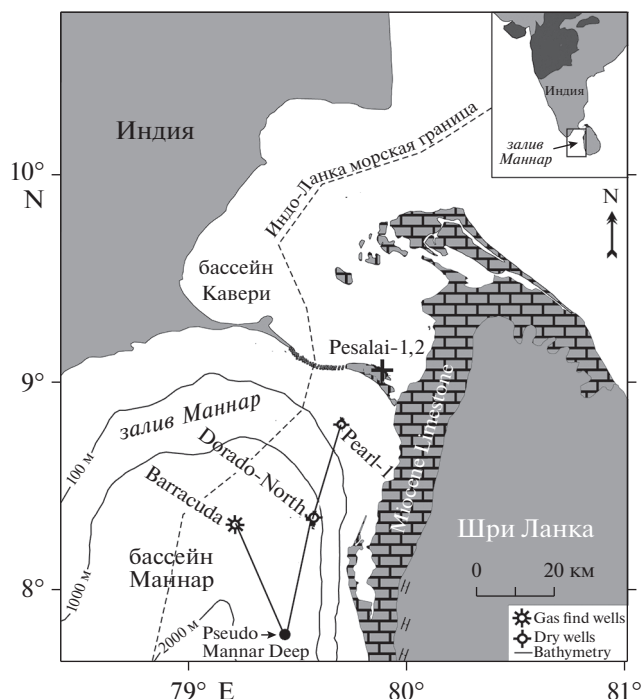


Рис. 1. Положение скважин Pearl-1, Dorado-North, Barracuda и псевдоскважины Pseudo Mannar Deep в бассейне Маннар (согласно (Premarathne et al., 2016) с небольшими изменениями).

дочных разрезов бассейна, расположенных вдоль профиля, показанного на рис. 1.

В численных реконструкциях термической истории бассейна Маннар, полученных в рамках системы моделирования бассейнов ГАЛО (Galushkin, Dubinin, 2020), предполагается, что литосфера рассматриваемого региона до раскола Гондваны была близка к стандартной континентальной литосфере с толщиной коры 36 км. Радиогенный вклад такой коры в поверхностный тепловой поток составлял около 21 мВт/м², что согласуется с геофизическими исследованиями теплофизических свойств пород Индийского щита (Negi et al., 1986; Gupta et al., 1987; 1991; Kumar et al., 2013). В ходе эволюции бассейна, радиогенный вклад консолидированной коры уменьшался в соответствии с утонением коры при растяжении литосферы (рис. 3).

Два измерения глубинных температур в скважине Pearl-1 и около десяти измерений отражательной способности витринита в скважинах Dorado, Dorado North, Pesalai и Barracuda (Premarathne et al., 2016; Ratnayake et al., 2017) использовались для контроля достоверности численных моделей развития бассейна (Galushkin, Dubinin, 2020). Геофизические оценки современной глубины границы Мохоровичича (Herath et al., 2017) также использовались для контроля оценки амплитуд растяже-

Таблица 1. Современный осадочный разрез скв. Barracuda (глубина моря 1509 м), использованный в исходной базе данных в системе моделирования бассейнов ГАЛО

N	t, млн лет		z, км		Глины	Алевриты	Известняки
1	174	168	7.500	7.234	14	86	00
2	168	152	7.234	6.606	50	50	00
3	152	142	6.606	6.450	60	40	00
4	142	134	6.450	6.025	100	00	00
5	134	127	6.025	5.664	81	19	00
6	127	119	5.664	5.272	80	20	00
7	119	112	5.272	5.036	53	47	00
8	112	102	5.036	4.565	50	50	00
9	102	100	4.565	4.565		Перерыв	
10	100	93	4.565	4.094	100	00	00
11	93	87	4.094	3.702	100	00	00
12	87	82	3.702	3.388	70	15	15
13	82	76	3.388	3.041	89	05	06
14	76	70	3.041	2.711	70	15	15
15	70	67	2.711	1.961	70	15	15
16	67	61	1.961	1.961		Перерыв	
17	61	55.5	1.961	1.536	100	00	00
18	55.5	52.5	1.536	1.386	52	33	15
19	52.5	50	1.386	1.386		Перерыв	
20	50	40	1.386	1.146	52	33	15
21	40	14	1.146	0.596	40	20	40
22	14	00	0.596	0.000	40	20	40

Примечания. N – номер стадии развития осадочного бассейна, начиная с его зарождения; t – время начала и окончания стадии в млн лет; z – глубина основания и кровли слоя в современном разрезе или глубина горизонта несогласия в стадиях 9, 16 и 19); последние три столбца представляют доли литологических единиц в породе в %. Разрез построен на основании данных в работах (Ratnayake, Sample, 2015; Premarathne et al., 2016; Ratnayake et al., 2017; Kularathna et al., 2015, 2020), обобщенных в статье (Galushkin, Dubinin, 2020).

ния литосферы в нашей модели термического развития бассейна (Galushkin, Dubinin, 2020).

История реализации углеводородного потенциала предполагаемых материнских толщ бассейна рассматривалась в настоящей статье с помощью специальной части программного пакета ГАЛО, позволяющей рассчитывать выход разных фракций УВ, используя термическую историю пород материнской свиты и параметры кинетического спектра генерации УВ органическим веществом свиты (Галушкин, 2007). В работе рассматриваются три потенциальных материнских формации: среднеюрские отложения ааленского возраста (174 млн лет), верхнеюрские породы киммериджа (152 млн лет) и верхнемеловые отложения кампанского возраста (83 млн лет). Палеогеновые породы не рассматриваются в нашем анализе, так как в современном осадочном разрезе бассейна Маннар они являются либо раннезрелыми, либо незрелыми ($R_o < 0.65\%$; рис. 2, 4). Для ОВ юрских пород бассейна Маннар характерен кероген III типа (Premarathne et al., 2013; Ratnayake et al., 2017; Kularathna et al., 2015, 2020). В соответствии с данными экспериментального пиролиза из осадочных разрезов скважин Dorado, Dorado North и Barracuda (Ratnayake et al., 2017) кероген верхнемеловых пород может быть пред-

ставлен смесью керогенов II и III типов с начальным потенциалом $HI = 430$ мг УВ/г $C_{орг}$. Такой потенциал согласуется, например, со смесью 60% морского керогена типа II с $HI = 611$ мг УВ/г $C_{орг}$ и 40% керогена типа III с $HI = 160$ мг УВ/г $C_{орг}$. В расчетах выхода УВ использовались стандартные 4-ех фракционные (тяжелая и легкая нефть, газ и кокс) кинетические спектры созревания керогенов II-ого и III-его типов, разработанные во Французском Институте Нефти и применяющиеся в широко распространенном пакете моделирования MATOIL.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Четыре скважины, анализируемые в статье, располагаются на профиле рис. 1 в порядке удаления от оси рифта. Площадь Barracuda – наиболее близкая к оси древнего рифта, тогда как площадь Pearl-1 располагается в бортовой части рифта, наиболее удаленной от его оси. Соответственно, начальный тепловой поток, характерный для первой юрской стадии рифтогенеза убывал от значения 105 мВт/м² на площади Barracuda (рис. 3), что характерно для осевой области современных континентальных рифтов (Смирнов, 1980), до 50 мВт/м² вблизи скв. Pearl-1 (Galushkin, Dubinin, 2020). Со-

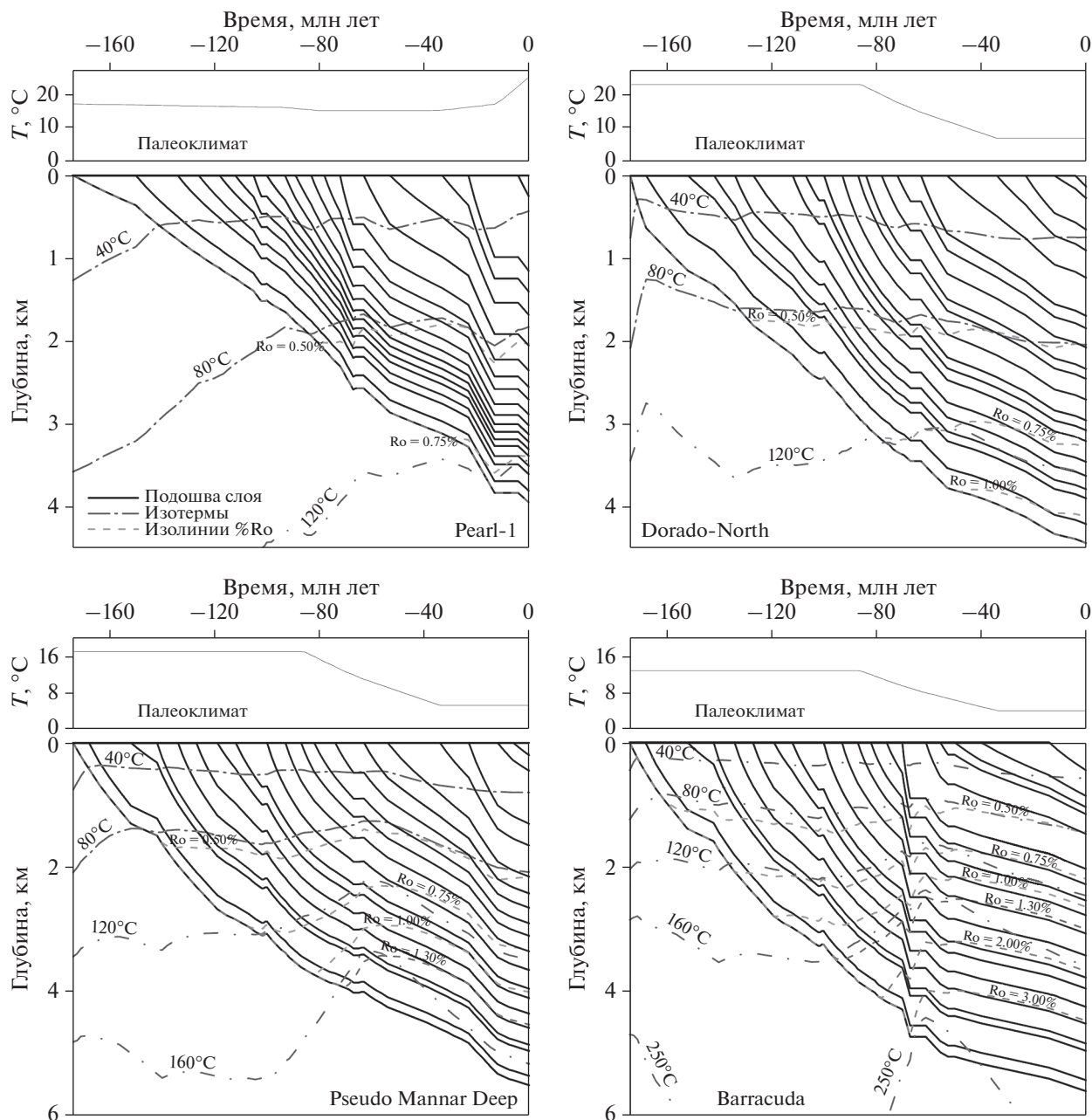


Рис. 2. Изменение среднегодовой температуры на дне моря (верхние рисунки) и реконструкция истории погружения, изменения температуры и зрелости органического вещества осадочных пород бассейна (нижние рисунки) на четырех площадях бассейна Маннар вдоль профиля, показанного на рис. 1.

ответственно, степень растяжения литосферы β убывала от значения 2.84 на площади Barracuda до 1.27 в районе скв. Pearl-1. Характерно, что растяжение литосферы на первой стадии рифтогенеза отсутствовало в бортовой части рифта (скв. Pearl-1). Реконструкция термической истории литосферы бассейна Маннар, представленная на рис. 3 для скв. Barracuda, показывает, что в истории бассейна в верхнем мелу имела место вторая стадия рифтогенеза, сопровождавшаяся интенсивной тепловой активацией бассейна и растяжением

его литосферы (Galushkin, Dubinin, 2020). Геологические данные свидетельствуют, что эта активизация началась в позднем апте (118–112 млн лет назад) и закончилась в конце верхнего мела (Premathne et al., 2016). На площади Barracuda тепловой поток в основании коры (через границу MOXO) повышался во время активизации до 90 мВт/м². В бортовой части рифта, на площади Pearl-1 это повышение было более умеренным (до 51 мВт/м²; Galushkin, Dubinin, 2020).

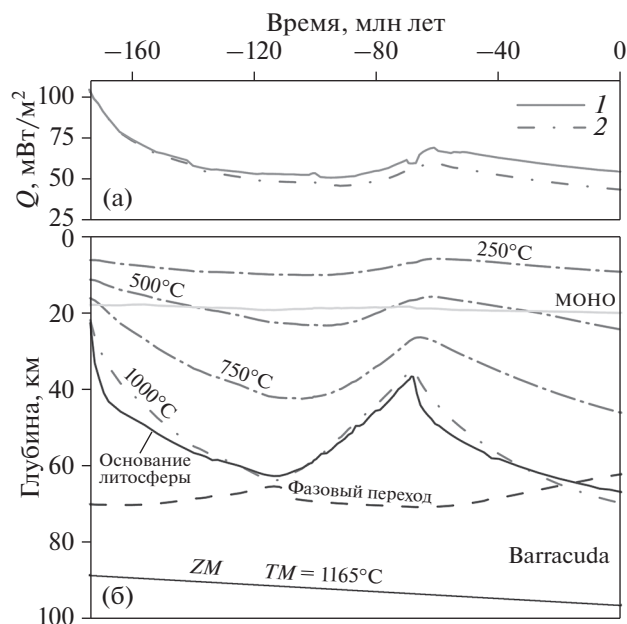


Рис. 3. Изменение теплового потока (а) и эволюция термического режима литосферы (б) в истории погружения бассейна Маннар в районе скв. Barracuda. (а) 1 и 2 – тепловой поток через поверхность осадков (дно моря) и поверхность фундамента (основание осадочного покрова). (б) штрих-пунктирные линии – изотермы; линия “МОНО” – основание коры; линия “фазовый переход” – глубина фазового перехода “шпинелевый перидотит – гранатовый перидотит” в мантии; основание литосферы определяется пересечением текущей геотермы с кривой солидуса перидотита с содержанием 0.2% H_2O (Wyllie, 1979). ZM – нижняя граница области расчета температур, на которой поддерживается постоянная температура TM . Для площади Barracuda $TM = 1165^\circ C$, а начальное значение $ZM = 88.3$ км (Galushkin, Dubinin, 2020).

Численные реконструкции истории погружения осадочных пород бассейна Маннар, изменения их температуры и зрелости органического вещества (ОВ) приведены на рис. 2 для всех четырех рассматриваемых площадей бассейна. Мощность осадочного покрова бассейна Маннар увеличивается вдоль профиля рис. 1 от 3.940 км вблизи Pearl-1 до 7.500 км на площади Barracuda (рис. 2). Соответственно, по нашим оценкам максимальная степень созревания ОВ пород верхнеюрского комплекса возрастает от $R_o = 0.86\%$ в бортовой части древнего рифта до 4.17% у скв. Barracuda (рис. 2, 4). Отметим, что в нашей модели коэффициенты отражательной способности витринита, $\%R_o$, рассчитывались с использованием кинетического спектра созревания витринита EASY R_o (Sweeney, Burnham, 1990). Рис. 4 показывает изменение в глубинах изотерм и изолиний $R_o\%$ в современном осадочном разрезе бассейна Маннар вдоль профиля рис. 1, предполагаемые в нашей модели. На этом рисунке можно проследить переход пород верхнеюрского горизонта от

зрелости в пределах “окна генерации нефти” к перезрелому ОВ при смещении от бортовой части древнего рифта к его осевой части в районе скв. Barracuda.

Рис. 2 и 4 показывают, что осадочные породы маастрихского, компанского и более старшего возраста в скважинах Pearl 1 и Dorado North находятся в пределах “нефтяного окна”. В псевдоскважине Pseudo-Mannar Deep это “окно” включает в себя породы от палеоцена до готерива на глубинах от 2.16 до 4.53 км. В скв. Barracuda в пределах “окна генерации нефти” находятся породы с возрастом от маастрихта до турона на глубинах от 1.95 до 4.00 км.

Три верхних рис. 5 показывают, как изменяется температурная история трех потенциальных материнских свит возраста 83, 152 и 174 млн лет с удалением от оси древнего рифта. Три нижних рис. 5 иллюстрируют ту же проблему для зрелости потенциальных материнских пород. Моделирование показывает, что вторая тепловая активизация литосферы в верхнем мелу оказывает заметное влияние на температурную историю и созревание ОВ юрских пород на площадях Pseudo Mannar Deer и Barracuda. Однако, ее влияние менее заметно на площадях Pearl 1 и Dorado North, удаленных от оси древнего рифта (рис. 5). Рис. 6, 7 и 8 представляют рассчитанные истории генерации тяжелой и легкой нефти, а также газа для трех потенциальных материнских свит бассейна на всех 4-ех его рассматриваемых площадях. Табл. 2 демонстрирует основные результаты численного кинетического моделирования для современного разреза бассейна Маннар.

ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование предполагает, что ОВ пород кампанского возраста в осадочных разрезах скв. Pearl 1, Dorado North и Pseudo Mannar Deer характеризуется ограниченной степенью зрелости, которая не превышает 0.66% по витриниту (рис. 2, 4, 5). Соответственно, коэффициент преобразования керогена не превышает 7%, (табл. 2) и генерация газа здесь незначительна (табл. 2, рис. 6). Исключение составляет осадочный разрез скв. Barracuda, где кампанские породы погребены на глубину около 3400 м. Здесь зрелость достигает значения $R_o = 0.91\%$, а реализация потенциала генерации УВ превышает 50% (табл. 2, рис. 6). При этом наблюдается преимущественная генерация тяжелой и легкой нефти, но в то же время и генерация газа становится уже заметной (37 мг УВ/г $C_{орг}$; табл. 2). Следовательно, породы кампанского возраста с достаточным содержанием ОВ могут генерировать заметный объем тяжелой и легкой нефти (и частично газа), если они погружены на глубину более 3000 м.

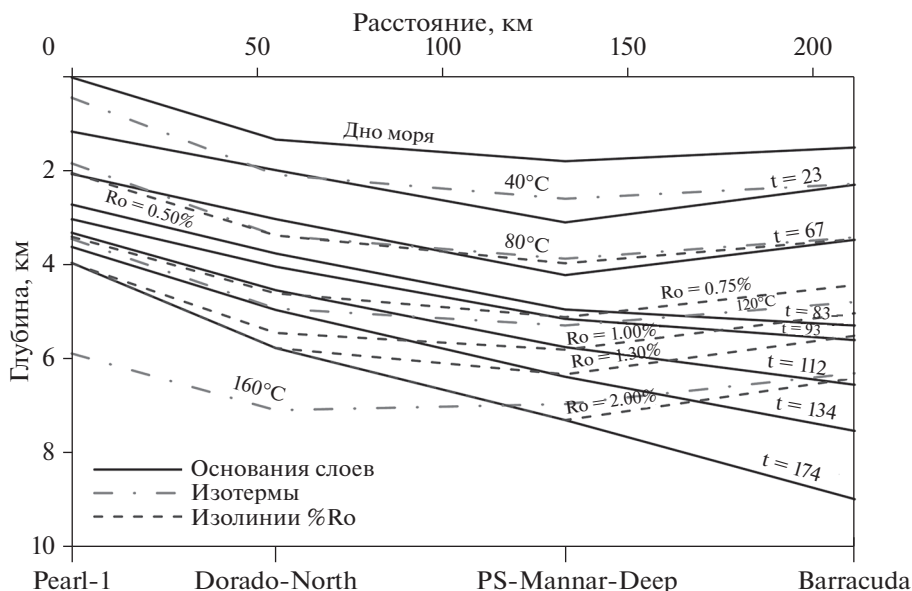


Рис. 4. Глубины осадочных слоев и вычисленные распределения температуры пород и отражательной способности витринита с глубиной в современном осадочном разрезе бассейна Маннар вдоль профиля, показанного на рис. 1. t – возраст горизонта в млн лет. Глубины слоев, изотерм и изолиний $Ro\%$ между скважинами получались линейной интерполяцией значений для отдельных скважин.

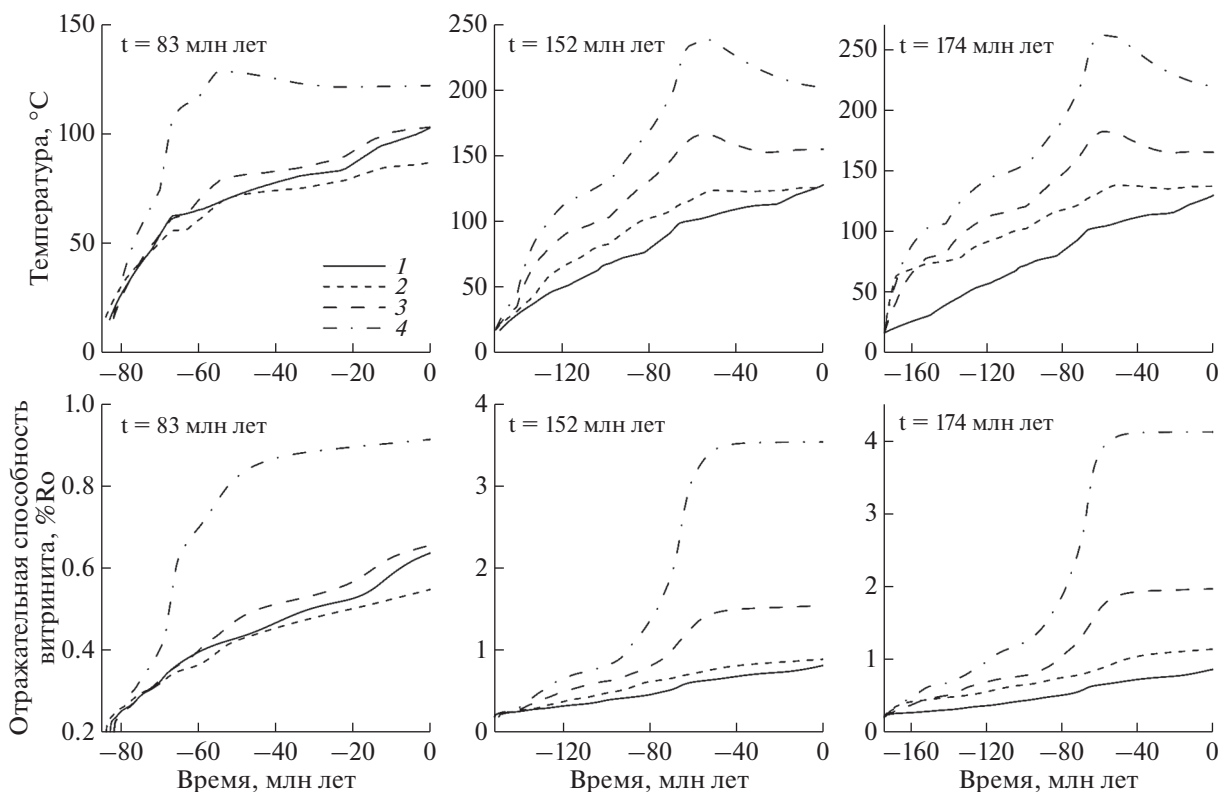


Рис. 5. Изменение температуры пород (верхние рис.) и степени созревания их ОВ (нижние рис.) в истории погружения формаций верхнего мела (возраст 83 млн лет), верхней юры (152 млн лет) и средней юры (174 млн лет) на четырех изучаемых площадях бассейна Маннар: 1 – скв. Pearl 1, 2 – Dorado North, 3 – Pseudo Mannar Deep и 4 – Barracuda.

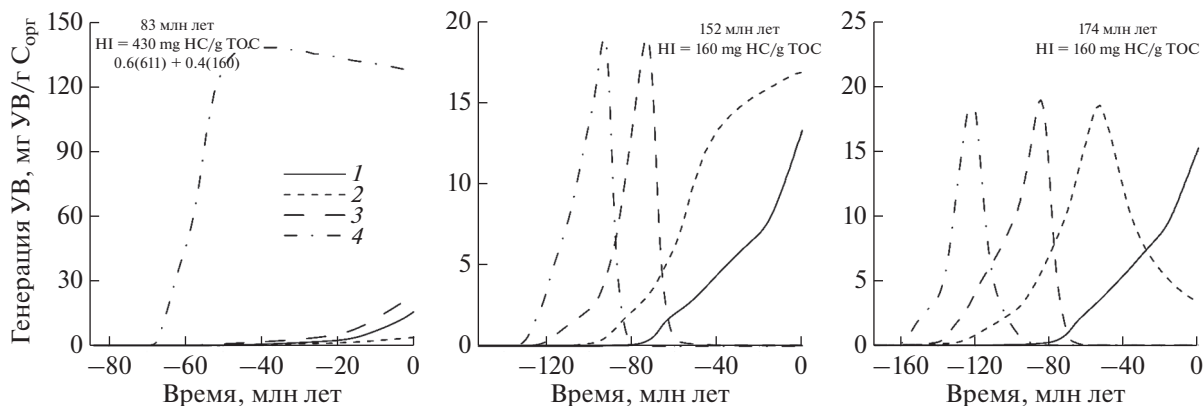


Рис. 6. Генерация тяжелой нефти в истории погружения верхнемеловой (возраст 83 млн лет), верхнеюрской (возраст 152 млн лет) и среднеюрской (возраст 174 млн лет) потенциальных материнских формаций, вычисленная в 4-х компонентной модели созревания керогена для осадочных разрезов скв. Pearl 1 (1), Dorado North (2), Pseudo Mannar Deep (3) и Barracuda (4).

Породы юрского комплекса погружены более глубоко, чем верхнемеловые. Соответственно, зрелость ОВ в этих породах заметно выше. Тем не менее, ОВ юрских пород в скв. Pearl 1 и Dorado North остается в пределах “нефтяного окна”, тогда как зрелость ОВ материнских пород юры превышает пределы этого окна в скв. Pseudo Mannar Deep и Barracuda (табл. 2, рис. 2, 4, 5). Современная зрелость юрских пород в скв. Pearl 1 и верхнеюрских пород в скв. Dorado North достигает значений $R_o = 0.8-0.9\%$ (табл. 2, рис. 2, 4, 5), однако степень реализации потенциала генерации УВ

здесь не превышает 20% так как для ОВ этих пород характерен трудно созреваемый наземный кероген типа III (табл. 2). Потенциальные материнские породы юры генерируют в основном тяжелую и легкую нефть и очень немного газа (табл. 2, рис. 6–8). В ааленских породах средней юры на площади Dorado North реализация УВ потенциала достигает 41% при заметной доле газа в генерируемых продуктах (табл. 2, рис. 8). Однако более высокая степень реализации потенциала генерации УВ достигается в юрских породах скв. Pseudo Mannar Deep и Barracuda. Здесь значения отража-

Таблица 2. Степень созревания ОВ и генерация различных фракций УВ в современном осадочном разрезе 4-х площадей бассейна Маннар (результаты моделирования)

t	z	T	Ro	Hi	Hi r	Hi ho	Hi lo	Hi g	t _{0.50}	t _{1.30}
млн лет	м	°C	%	Мг УВ / г C _{орг}					млн лет	
Pearl-1										
174	3940	129.9	0.857	160	23.5	15.2	3.62	3.46	-80.5	-
152	3800	127.2	0.826	160	19.2	13.3	2.63	2.66	-75	-
83	2700	102.7	0.636	430	21.1	15.5	3.66	1.86	-31	-
Dorado North										
174	4430	137.5	1.133	160	66.2	3.30	26.6	19.1	-130	-
152	3890	125.1	0.902	160	31.2	16.9	6.16	5.34	-98	-
83	2330	86.8	0.547	430	5.62	3.74	1.37	0.52	-20	-
Pseudo Mannar Deep										
174	5500	165.5	1.960	160	131	0.001	2.54	77.3	-141	-69
152	4950	154.4	1.558	160	114	0.029	35.7	45	-121	-60
83	2900	103.0	0.655	430	30.6	23.2	4.72	2.64	-43	-
Barracuda										
174	7500	219.5	4.110	160	160	0.000	0.000	106	-152	-114
152	6.606	201.3	3.551	160	159	0.000	0.000	106	-130	-89
83	3.388	127.8	0.912	430	248	127	55.7	37	-64	-

Примечания. t – возраст пород слоя в млн лет; z – глубина породы в км; T – вычисленная температура пород в °C. Ro – вычисленная отражательная способность витринита в % (z, T, Ro – в современном разрезе бассейна, т.е. при t = 0). Hi – начальный потенциал генерации УВ; Hi r – полная генерация УВ, Hi ho и Hi lo – генерация тяжелой и легкой нефти; Hi g – генерация газа; t_{0.50} и t_{1.30} – времена входа и выхода породы из “окна генерации нефти” (0.50% ≤ Ro ≤ 1.30%);. В таблице исходный потенциал NI = 160 мг УВ/г C_{орг} соответствует стандартному сухопутному керогену типа III; NI = 430 мг УВ/г C_{орг} соответствует смеси 60% морского керогена типа II (NI = 611 мг УВ/г C_{орг}) и 40% керогена типа III (NI = 160 мг УВ/г C_{орг}).

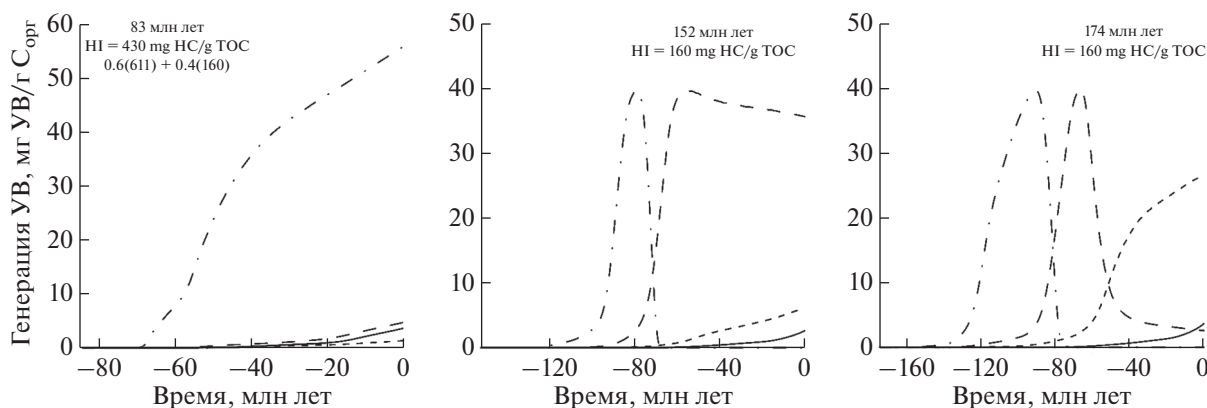


Рис. 7. Генерация легкой нефти. Параметры кривых те же, что на рис. 6.

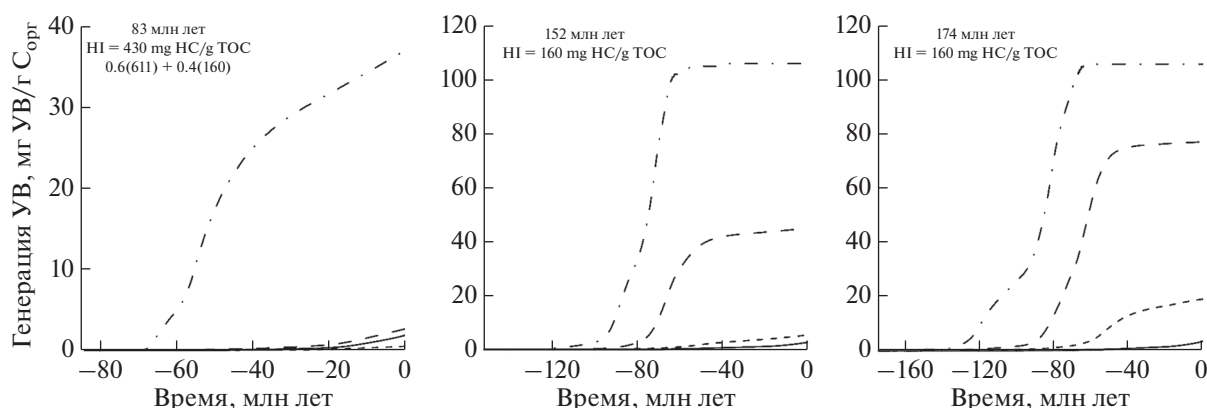


Рис. 8. Генерация газа. Параметры кривых те же, что на рис. 6.

тельной способности витринита уже выше 1.50% и степень реализации потенциала генерации УВ превышает 70% (табл. 2, рис. 2, 4, 5, 7, 8). Заметная роль термической активизации литосферы бассейна в верхнем мелу в достижении таких высоких значений % Ro и реализации потенциала юрских пород отмечалась выше. Газ доминирует в продуктах УВ генерации породами юры на площадях Pseudo Mannar Deer и Barracuda бассейна Маннар (табл. 2, рис. 7, 8).

Интересно сравнить результаты моделирования бассейна Маннар в системе ГАЛО с моделированием тех же площадей бассейна в системе SIGMA-2D, разработанной японской корпорацией JOGMEC и примененной в работах (Ratnayake, Sampei, 2015; Premarathne et al., 2016; Ratnayake et al., 2017). Сравнение двух моделей подробно обсуждается в работе (Galushkin, Dubinin, 2020) и здесь мы коснемся лишь моментов, касающихся результатов кинетического моделирования в двух системах. Система моделирования SIGMA-2D принципиально отличается от ГАЛО тем, что в первой область расчета температуры ограничена

осадочным покровом. Там задается тепловой поток на поверхности фундамента (в основании осадочной толщи). Обе модели используют одни и тот же ряд измерений отражательной способности витринита для калибровки модели. Поэтому современные глубины кровли “окна генерации нефти” (Ro = 0.50%) в скв. Pearl 1, Dorado North и Pseudo Mannar Deer оказываются близкими в обеих системах моделирования. И хотя современный тепловой поток и температуры осадочных пород, рассчитанные в системе SIGMA-2D, нереально низкие (Ratnayake, Sampei, 2015; Premarathne et al., 2016; Ratnayake et al., 2017; Galushkin, Dubinin, 2020), температуры осадочных пород в подавляющей части истории погружения бассейна оказываются выше вычисленных в нашей модели. Как следствие, зрелость ОБ глубинных пород превышает полученную в модели ГАЛО. Так, на площади Pseudo Mannar Deer дно “окна генерации нефти” (Ro = 1.30%) в системе SIGMA-2D оказывается на 700 м выше, чем в нашей модели. Согласно рис. 2, 5 и табл.2 породы кампана на площади Dorado North попадают в пределы “неф-

тяного окна” в нижнем миоцене (около 20 млн лет назад), в то время как то же событие в системе SIGMA-2D происходит на 30 млн лет раньше (Premarathne et al., 2016). Реализация потенциала генерации УВ верхнемеловых пород в скв. Dorado North составляет согласно табл. 2 всего 1.3%, что отвечает низкому уровню зрелости этих пород $R_o = 0.547\%$, в то время как в модели SIGMA-2D она превышает 80% (Ratnayake, Sampey, 2015; Ratnayake et al., 2017). Те же породы в скважине Барракуда имеют коэффициент трансформации около 58% в нашей модели и около 82% в работах, приведенных выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реконструкции истории погружения и термической эволюции бассейна Маннар с применением системы моделирования бассейнов ГАЛО позволили численно оценить историю изменения температуры и зрелости ОБ потенциальных материнских пород бассейна и проследить за их изменениями с удалением от оси древнего рифта. Моделирование показало, что ОБ юрских пород в разрезах скв. Pearl 1 и Dorado North, расположенных в бортовой области древнего рифта, остается в пределах “нефтяного окна”, тогда как в скв. Pseudo Mannar Deer и Vaggasuda, близких к оси рифта, зрелость ОБ материнских пород юры заметно превышает пределы этого “окна” (табл. 2, рис. 2, 4, 5). На бортовых площадях бассейна (скв. Pearl 1 и Dorado North) потенциальные материнские породы юры генерируют в основном тяжелую и легкую нефть и совсем немного газа, в то время как на площадях Pseudo Mannar Deer и Vaggasuda ОБ юрских формаций генерирует преимущественно газ. Тепловая активизация литосферы в верхнем мелу оказывает заметное влияние на температуру и зрелость юрских пород на площадях Pseudo Mannar Deer и Vaggasuda, близких к оси древнего рифта, однако ее влияние заметно меньше на площадях Pearl 1 и Dorado North (рис. 5).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-05-03-78).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Галушкин Ю.И. (2007) Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности, М.: “Научный мир”, 457 с.
- Смирнов Я.Б. (1980) *Термическое поле СССР: замечания к картам теплового потока и глубинным температурам в масштабе 1 : 10000000*. М., ГУГК, 150с.
- Baillie P.W., Shaw R.D., Liyanaarachchi D.T.P., Jayaratne M.G. (2003) A new Mesozoic sedimentary basin, offshore Sri Lanka. *Proceedings of EAGA 64th Conference & Exhibition*, Florence, Italy.
- Galushkin Yu.I., Dubinin E.P. (2020) Thermal history and extension of the lithosphere in the Mannar basin and realization its hydrocarbon potential, offshore Sri Lanka. *Marin. Petrol. Geol.* **119**, 104477.
- Gupta M.I., Sharma S.R., Sundar A., Singh S.B. (1987) Geothermal studies in the Hyderabad granitic region and the crustal thermal structure of the Southern Indian Shield. *Tectonophysics.* **140**, 257-264.
- Gupta M.I., Sundar A., Sharma S.R. (1991) Heat flow and heat generation in the Archaean Dharwar cratons and implications for the Southern Indian Shield geotherm and lithospheric thickness. *Tectonophysics.* **144**, 107-122.
- Herath P., Gunatilake J., Weerasinghe D. (2017) Mohorivic discontinuity beneath Mannar Basin: a failed rift. *J. Geol. Soc. Sri Lanka.* **18**, 77-87.
- Kularathna E.K.C.W., Pitawala H.M.T.G.A., Naratne A.S.E., Senevirathne B.S.M.C.K., Weerasinghe D.A. (2015) Forced-fold structures in the Mannar Basin, Sri Lanka: modes of occurrence, development mechanism and contribution for the petroleum system. *J. Geolog. Soc. Sri Lanka.* **17**, 53-63.
- Kularathna E.K.C.W., Pitawala H.M.T.G.A., Senaratne A., Ratnayake A.S. (2020) Play distribution and the hydrocarbon potential of the Mannar Basin, Sri Lanka. *J. Petrol. Explor. Product. Technol.* Published online **12** (May), <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00902-8>
- Kumar N., Zeyen H., Singh A.P., Singh B. (2013) Lithospheric structure of southern Indian shield and adjoining oceans: integrated modeling of topography, gravity, geoid and heat flow data. *Geophys. J. Int.* **194**, 30-44.
- McKenzie D., Sclater J.G. (1971) The evolution of the Indian Ocean since the Late Cretaceous. *Geophys J R Astr Soc.* **25**, 437-528.
- Molnar P., Tapponnier P. (1975) Cenozoic tectonics of Asia: effects of continental collision. *Science.* **189**, 419-426.
- Negi I.G., Panday O.P., Agrawal P.K. (1986) Super-mobility of hot Indian lithosphere, *Tectonophysics.* **131**, 147-156.
- Premarathne U., Suzuki N., Rathnayake N.P., Kularathne C. (2013) A petroleum system in the Gulf of Mannar Basin, offshore Sri Lanka. *Proceed. Annual Technic. Sess. Geolog. Soc. Sri Lank, Peradeniya.* 29, 9-12.
- Premarathne U., Suzuki N., Ratnayake N., Kularathne C. (2016) Burial and thermal history modelling of the Mannar basin, offshore Sri Lanka. *J. Petrol. Geol.* **39**(2), 193-214.
- Rana M.S., Chakraborty Ch., Sharma R., Giridhar M. (2008) Mannar Volcanics – Implications for Madagascar Breakup. In “7th Conference and Exposition on Petroleum Geophysics”, Hyderabad, 358-363.
- Ratnayake A.S., Sampei Y. (2015) Preliminary prediction of the geothermal activities in the frontier Mannar Basin, Sri Lanka. *J. Geolog. Soc. Sri Lanka.* **17**, 19-29.
- Ratnayake A.S., Kularathne Ch.W., Sampei Y. (2017) Assessment of hydrocarbon generation potential and thermal maturity of the offshore Mannar Basin, Sri Lanka. *J. Petrol. Explor. Product. Technology.* Published online, 09 December 2017, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0408-1>
- Sweeney J.J., Burnham A.K. (1990) Evolution of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bull.* **74**(10), 1559-1570.
- Wyllie P.J. (1979) Magmas and volatile components. *Am. Mineral.* **64**, 469-500.
- Yoshida M., Funaki M., Vitanage P.W. (1992) Proterozoic to Mesozoic east Gondwana: the juxtaposition of India, Sri Lanka, and Antarctica. *Tectonics.* **11**(2), 381-391.

ГЕОХИМИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ, АЛКИЛТОЛУОЛОВ И 2-МЕТИЛ-2-(4,8,12-ТРИМЕТИЛТРИДЕЦИЛ)ХРОМАНОВ В ПОРОДАХ НИЖНЕПЕРМСКОЙ СОЛЯНОЙ ТОЛЩИ ВЕРХНЕПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2021 г. С. Н. Шанина^а*, Н. С. Бурдельная^а, Д. А. Бушнев^а, О. В. Валяева^а, О. О. Игнатович^б

^аИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^бООО «Полярноуралгеология», ул. Громова, 75, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: shanina@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 19.12.2020 г.

Приведены данные по составу и распределению алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманов (МТТХ) в ароматической фракции битумоидов, выделенных из алевро-глинистых и соляных пород нижнепермского возраста Верхнепечорского бассейна калийно-магниевых солей (Якшинское месторождение). Исследования показали широкое распространение алкилбензолов и алкилтолуолов в условиях повышенной солености (стадии садки галита и сильвина) при невысокой зрелости ОБ. Выявленные по разрезу неоднородности молекулярно-массового распределения *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов связаны с доминированием различных биологических предшественников (галофильные археи, празиофиты, планктонные водоросли и т.д.) в ходе накопления соляной толщи Верхнепечорского бассейна. Полученные данные подтвердили, что в гиперсоленых обстановках осадконакопления среди *n*-алкилбензолов наблюдается доминирование гексадецилбензола (C₂₂). В породах Верхнепечорского соленосного бассейна установлено присутствие фитанилбензола и фитанилтолуола. Выявлено, что максимальные содержания фитанилбензола соответствуют повышенным содержаниям фитана и гексадецилбензола, что, возможно, указывает на их единый источник происхождения и позволяет рассматривать данные соединения как индикаторы повышенной солености обстановок осадконакопления. Обнаружение в высоких концентрациях 5,7,8-триметил-МТТХ при незначительных содержаниях монометил-МТТХ и диметил-МТТХ свидетельствует о том, что формирование пласта подстилающей каменной соли шло при поступлении в эвапоритовый бассейн значительных количеств пресных вод.

Ключевые слова: соленосный бассейн, ароматические углеводороды, алкилбензолы, алкилтолуолы, фитанилбензол, 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманы

DOI: 10.31857/S0016752521090053

ВВЕДЕНИЕ

Одними из важнейших и широко распространённых ароматических компонентов ископаемого органического вещества (ОВ) и нефтей являются длинноцепочечные алкилбензолы (АБ) с числом углеродных атомов в молекуле выше C₁₂. В составе ОБ и нефтей встречаются АБ, как с нормальной, так и с изопреноидной алкильной цепью. Среди изоалкилбензолов различают два типа соединений – АБ, у которых алкильный заместитель связан с углеродным скелетом фитана – фитанилбензол и его метил- и диметилзамещённые гомологи (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993; Zhang et al., 2014) и так называемые арилизопреноиды, в основе которых лежит углеродная структура каротиноидов (Остроухов и др., 1982; Sum-

mons, Powell, 1987). Считается, что АБ не синтезируются непосредственно живыми организмами, а образуются при трансформации захороненного ОБ (Остроухов и др., 1983б). Так, предполагается, что образование *n*-алкилбензолов связано с циклизацией и последующим декарбоксилированием жирных кислот (Ellis et al., 1999), т.е. исходным предшественником данных соединений, как и *n*-алканов, являются ненасыщенные жирные кислоты и спирты, что может предопределять их распределение в продуктах трансформации ОБ. Экспериментальные работы (Остроухов, 2018) подтверждают возможное участие свободных жирных кислот и спиртов в образовании *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов при термokatалитических процессах.

В качестве возможных источников фитанилбензола и его гомологов рассматривается группа органических соединений, представленных изопреноидными хинонами, в частности, пластохиноном-4 и фитилпластохиноном, содержащимися в хлоропластах растений и водорослей и активно участвующими в световой фазе фотосинтеза или же образованных в результате прямого биосинтеза специфическими археями (Sinninghe Damsté et al., 1993). Другие исследователи придерживаются мнения о возможности трансформации фитола в алкилбензол с изопреноидной алкильной цепью (Остроухов и др., 1983а; Головки и др., 2000), либо алкилирования бензола фитеном (Гончаров и др., 2000). Основным предшественником арилизопреноидов, как правило, служат фотоавтотрофные бактерии, относящиеся к пурпурным серобактериям и зеленым серобактериям, являющиеся типичными представителями водной микрофлоры (Кондратьева, 1972; De Wit, Caumette, 1999).

Состав и концентрация алкилбензолов в нефтях и ископаемом ОВ контролируются источником ОВ, обстановками осадконакопления, термической эволюцией ОВ и вторичными процессами его изменения (Sinninghe Damsté et al., 1993; Hartgers et al., 1994 и др.).

Алкилтолуолы (АТ) отсутствуют в живых организмах и, как правило, являются продуктами термической деструкции керогена, образующимися в природных условиях при катагенезе, либо при пиролизе в лабораторных условиях. Поэтому довольно сложно обнаружить характерный ряд *n*-АТ, состоящий, как правило, из трёх изомеров, элюирующихся на хроматограмме в последовательности — мета-, пара- и орто-, в незрелом ОВ до градаций ПК₂–ПК₃. Соотношение данных изомеров, наряду с полициклическими углеводородными биомаркерами, является дополнительным показателем зрелости ОВ осадочных пород и нефтей и их последующего термического преобразования (Остроухов, 2013, 2015; Остроухов и др., 2019). Переход орто-изомера, доминирующего в незрелом ОВ и нефтях, а также в продуктах пиролиза керогена, к более термодинамически устойчивому мета-положению метильной группы относительно *n*-алкильного заместителя в ароматическом кольце свидетельствует об установлении равновесного состояния системы (Остроухов, 2015).

В природных условиях основным механизмом их образования является электрофильное метилирование ароматических циклов, протекающее в присутствии кислотных катализаторов, при этом метилирование протекает вероятнее всего на стадии катагенеза, т.е. на стадии формирования нефтей (Смирнов и др., 2018, 2020). Что касается *para*-изомера, то его содержание в ОВ и нефтях с ростом катагенеза изменяется от 3–17% до

22–25% от суммы изомеров и напрямую зависит от термокаталитических процессов (Остроухов, 2013). Для ОВ пород довольно часто наблюдается несоответствие термодинамической стабильности низкомолекулярных АТ с высокомолекулярными. Такое перераспределение изомеров может объясняться миграционными процессами или же тем, что ОВ имеет смешанный характер (Остроухов, 2013, 2015).

Присутствие 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманов обнаружено в нефтях и ОВ пород различных обстановок осадконакопления от перми до плейстоцена (Sinninghe Damsté et al., 1987). Несмотря на структурную близость к токоферолам, достоверный источник данных соединений не установлен. Так же, как и *n*-алкилтолуолы, они не обнаружены в живых организмах. Предполагается, что МТТХ образуются в ходе прямого биосинтеза фотосинтезирующими организмами (Sinninghe Damsté et al., 1993) или же в результате реакции конденсации алкилфенолов с фитолом в раннем диагенезе (Li et al., 1995; Tulipani et al., 2015).

Цель работы заключалась в изучении состава и распределения моноароматических углеводородов — алкилбензолов и алкилтолуолов, а также МТТХ в породах нижнепермской соляной толщи Верхнепечорского соленосного бассейна (Якшинское месторождение). Интерес к изучению ароматических углеводородов в солях Верхнепечорского бассейна связан с уникальными условиями накопления и консервации здесь ОВ, которое проходило при высокой солености (стадии садки галита и сильвина) в условиях мелководных лагун, причем не только за счет аквагенного материала, но и в результате привноса гумусовой компоненты (Шанина и др., 2018). Кроме того, ОВ соляных пород имеет невысокую зрелость, не превышающую градаций катагенеза ПК₃–МК₁.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Верхнепечорский бассейн калийно-магневых солей расположен в пределах Курьинской депрессии Верхнепечорской впадины Предуральского краевого прогиба. Галогенные отложения охватывают верхнюю часть иреньского горизонта кунгурского яруса нижней перми. Они подстилаются карбонатно-глинистыми и известняковыми отложениями верхнеартинского подъяруса и покрываются мергелями и алевроито-песчаными породами уфимского яруса. Соленосные отложения разделяются на три горизонта (снизу в верх): подстилающая каменная соль (ПдКС), калийно-магневые соли и покровная каменная соль. Подробное описание Верхнепечорского соленосного бассейна и строение его соляной толщи приведено в работах (Иванов и Воронова, 1968; Раевский и др., 1973; Высоцкий и др., 1988).

Состав ароматической фракции битумоидов проанализирован для 16 образцов (табл.), из которых 7 отобраны по разрезу (скв. 15) и 9 – по площади месторождения (скв. 4, 7, 12, 14, 17 и 22). Из-за низких содержаний битумоидов в каменной соли, в основном, исследовались глинисто-алевритовые прослойки солей. Формирование этих прослоев связано с периодами, когда садка солей прерывалась, и шло осаждение карбонатно-сульфатно-глинистого, галопелитового материала, т.е. с периодами понижения солености бассейна.

Выделение хлороформенного битумоида из пород проводилось методом горячей экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. Удаление элементной серы производилось путем добавления губчатой меди в процессе экстракции. Из битумоида методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия (14 × 80 мм) на аполярную (50 мл 20%-го раствора хлороформа в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1/1 этанол–хлороформ). Аполярная фракция была разделена на колонке (5 × 60 мм) с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов – 5 мл *n*-гексана и ароматическую – 5 мл бензола.

Анализ ароматической фракции выполнен на хромато-масс-спектрометре Shimadzu 2010 Ultra (колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы – 0.1 мкм). Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, детектора 250°C. Масс-фрагментограммы для алкилбензолов были получены по основному иону с m/z 92, для алкилтолуолов – по сумме ионов с m/z 105 и 106, фитанилбензола и его метил- и диметилзамещенных гомологов – по сумме ионов с m/z 92, 106 и 120, хроманов – по m/z 121, 135, 149, соединений фенантренового ряда – по сумме ионов с m/z 178 и 192, соединений ряда дибензотиофена по сумме ионов с m/z 184 и 198, моноароматических стеранов – по основному иону с m/z 253, триароматических стеранов – по основному иону с m/z 231. Относительные содержания отдельных классов ароматических углеводородов рассчитывались как отношения сумм площадей пиков каждого типа соединений к сумме площадей пиков всех изучавшихся ароматических углеводородов. Изопреноидные алкилбензолы, алкилтолуолы и хроманы не учитывались в количественной оценке ароматических соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и распределение углеводородов (УВ) насыщенной фракции битумоидов ОБ соленосной толщи Якшинского месторождения детально рассмотрены в работе (Шанина и др., 2018). В ходе исследований были выявлены вариации в мо-

лекулярно-массовом распределении алкановых углеводородов по разрезу соляной толщи (скв. 15). В надсолевой толще и зоне покровной соли максимум приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{21} , образцы характеризуются высокими концентрациями изопреноидных алканов с доминированием пристана. В калийной залежи отмечается повышение содержаний средне- и высокомолекулярных *n*-алканов. Значения отношения *изо*-/*n*-алканы низкие, среди изопреноидов доминирует пристан. В зоне ПдКС и вмещающих соли отложениях максимум в распределении приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{17} с резким снижением концентраций *n*-алканов состава C_{19} – C_{29} . Концентрации ациклических изопреноидов повышены, соотношение *изо*-/*n*-алканы увеличивается до 2–3. При этом среди изопреноидов доминирует фитан, содержание которого достигает 20–30% от общего содержания алкановых УВ.

n-Алкилбензолы

Среди идентифицированных ароматических углеводородов одними из основных компонентов являются *n*-алкилбензолы (табл.). В образцах четко прослеживается гомологический ряд *n*-алкилбензолов состава от C_{15} до C_{32} , относительное содержание которых возрастает вниз по разрезу скв. 15.

Молекулярно-массовое распределение данного ряда соединений в изученном разрезе неоднородно. В нижней части надсолевой толщи, а также в толще покровной каменной соли и калийной залежи концентрации *n*-АБ невысокие, при этом среди данных соединений, как правило, преобладают низко- и среднемолекулярные гомологи состава C_{17} – C_{24} с максимумом в области C_{17} – C_{18} (рис. 1 обр. 1/15). В образцах из калийной залежи повышено содержание высокомолекулярных *n*-алкилбензолов (C_{25+}) с максимумом при C_{22} (рис. 1 обр. 17/15, 15020). В подстилающей соли (рис. 1 обр. 15064, 11/15) выявлено доминирование среднемолекулярных гомологов с максимумом в области C_{21} – C_{22} .

При сравнении распределения *n*-АБ по площади Якшинского месторождения было установлено, что для одних и тех же горизонтов оно однотипное. В пласте подстилающей соли обычно преобладают среднемолекулярные гомологи (рис. 2 обр. 4/14, 4/17, 1/12), а в калийной залежи и покровной соли содержится значительная доля высокомолекулярных *n*-алкилбензолов (рис. 2 обр. 15040, 22033).

Схожее распределение *n*-АБ было установлено в олигоценовых мергелях бассейна Мюлуз, Франция (Sinninghe Damsté et al., 1993). Бассейн представляет собой толщу эвапоритовых пород (ангидрит, каменная соль и сильвинит), переслаивающихся с мергелями, ОБ которых характеризуется

Таблица 1. Описание образцов и их геохимическая характеристика

№ скв.	№ образца	Характеристика образца	C _{орг} , %	ХБА, %	Макс. <i>n</i> -алканов	Ph, отн. %	Макс. <i>n</i> -АБ	Содержание класса соединения, отн. % на сумму всех АУВ				
								<i>n</i> -АБ	Ф	ДБТ	МАС	ТАС
15	1/15	Мергель серый, надсолевая толща	1.35	0.038	15–17	13	17	15	40	3	32	10
	17/15	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПКС	1.17	0.028	15–17, 19–21	13	18	10	41	3	29	18
	15020	Алеврито-глинистая порода с карналлитом, КЗ	1.06	0.021	15–17, 19–23	11	22	24	38	1	23	13
	15040	Алеврито-глинистая порода с сильвином, КЗ	0.63	0.011	15–17, 19–23	4	22	19	60	2	6	13
	15064	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПдКС	0.54	0.092	15–17	26	22	36	27	3	16	18
	11/15	Каменная соль, ПдКС	0.07	0.003	20–22	19	22	55	15	2	16	12
	15151	Глинисто-доломитовая порода с галитом, вмещающие соли отложения	1.36	0.185	15–17	29	21	74	5	1	10	10
19	9/19	Каменная соль, ПКС	0.02	0.004	20–22	5	18	29	40	6	21	4
22	22033	Алеврито-глинистая порода с сильвином, КЗ	0.75	0.02	17–19	3	22	29	71	0	0	0
12	1/12	Каменная соль с галопелитом, ПдКС	1.5	0.20	20–22	5	18	33	36	8	18	5
	2/12	Каменная соль, ПдКС	0.2	0.012	17–21	9	17	32	51	8	6	3
	7/12	»	0.06	0.003	19–21	7	17	38	13	3	40	5
17	4/17	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПдКС	1.98	0.23	17	27	22	57	19	3	13	9
14	4/14	»	2.13	0.27	18	42	22	66	4	1	16	13
4	04091	Алеврито-глинистая порода с галитом и сильвином, ПдКС	1.65	0.195	15–17	40	22	36	20	2	23	19
7	7/7	Глинисто- алевритовая порода с галитом, ПдКС	1.59	0.031	15–17	31	17	7	18	3	61	12

Примечание. Ph – содержание фитана (в отн. % на сумму *n*- и *изо*-алканов), АУВ – ароматические углеводороды, *n*-АБ – *n*-алкилбензолы, Ф – фенантроны, ДБТ – дибензотиофены, МАС – моноароматические стераны, ТАС – триароматические стераны, ПКС – покровная каменная соль, КЗ – калийная залежь, ПдКС – подстилающая каменная соль.

низкой зрелостью ($R^{\circ} = 0.35–0.45$). Здесь распределение длинноцепочечных *n*-алкилбензолов так же варьирует по разрезу и зависит от обстановок осадконакопления. В мергелях, осаждение которых проходило при высокой солености (садка галита и сильвина), максимумы приходятся на C₁₇ или C₂₂ *n*-алкилбензолы. При уменьшении солености (осаждение карбонатов и гипсов) начинает доминировать C₂₃ *n*-алкилбензол. Полученную разницу в распределении *n*-АБ авторы связывают с доминированием различных биологических продуцентов ОВ в ходе изменения солености вод при осаждении мергелей эвапоритовой толщи.

Среди *n*-алкилбензолов в ароматической фракции вмещающих соль отложений Якшинского месторождения (рис. 1 обр. 15151) резко выделяется *n*-АБ состава C₂₁ (*n*-пентадецилбензол). Подобное распределение ранее было зафиксировано в ангидритах материнских отложений и некоторых нефтях Гватемалы (Connan et al., 1986), а также в нефтях позднего девона Тимано-Печорской нефтегазосной провинции (Бушнев, Валяева, 2015), нефтях Тишанского месторождения (Волгоградская область) (Остроухов, 2009), Талаканского месторождения (Иркутская область) (Иванова, Каширцев, 2010) и в составе некоторых юрских нефтей Западной (Головки и др., 2000) и

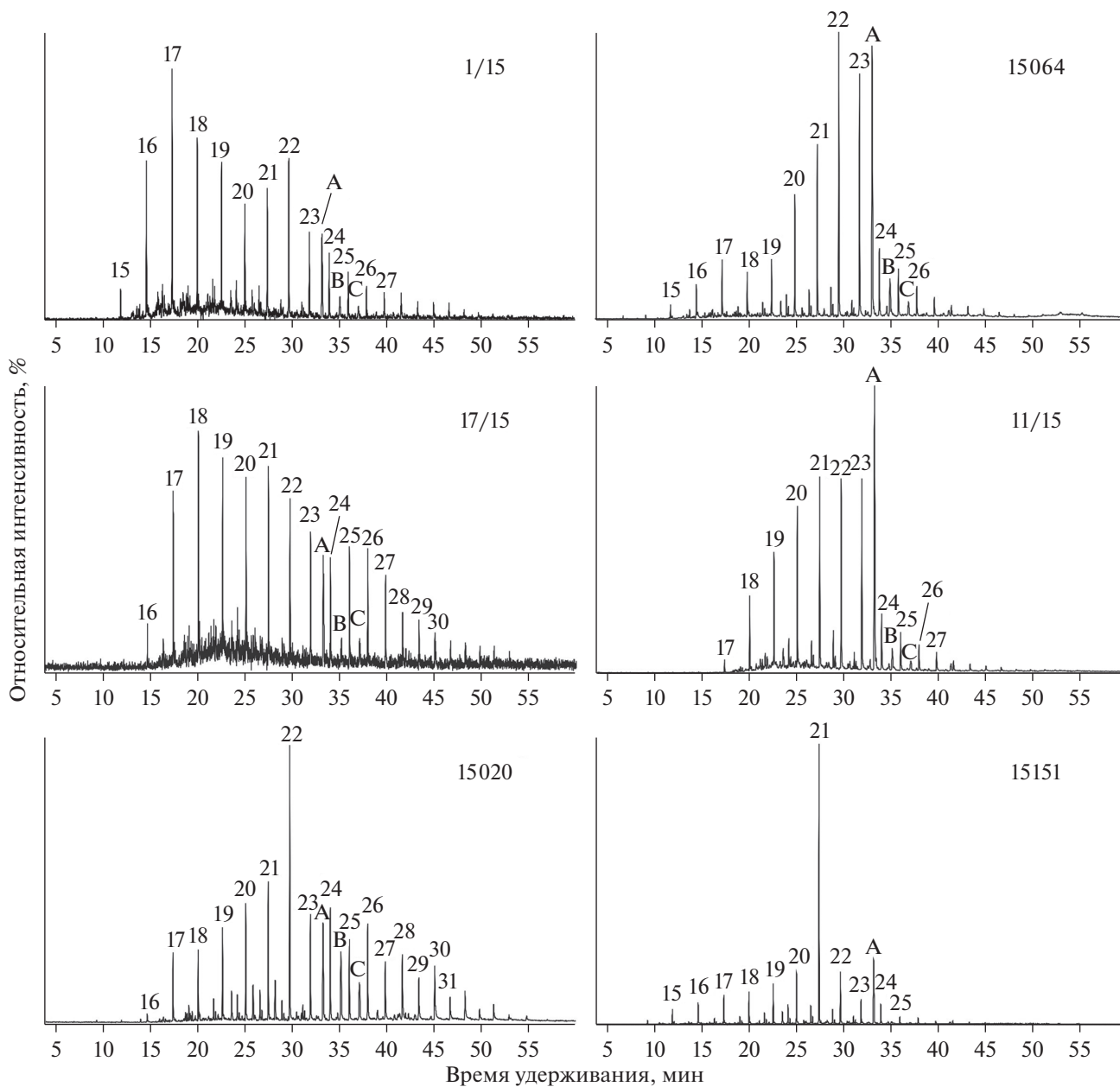


Рис. 1. Распределения длинноцепочечных алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевроитов по разрезу соляной толщи Якшинского месторождения калийно-магниевых солей (скв. 15), построенные по иону с m/z 92. А – фитанилбензол, В – 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол), С – 1,4-диметил-2-фитанилбензол. Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

Восточной (Алексеев и др., 2005) Сибири. Предполагается, что возможным источником C_{21} *n*-алкилбензола является генэкозагексаен-3,6,9,12,15,18 морских планктонных водорослей, содержащийся либо в виде полиена, либо в виде жирной кислоты состава $C_{22:6n-3}$ (Lee, Loeblich, 1971; Sinninghe Damsté et al., 2000). Вполне вероятно, что основной вклад в формирование ОБ образца 15151 внесли водоросли, имеющие в своем составе *n*-алкилсодержащие полиеновые липиды, появление которых

объясняется различиями обстановок осадконакопления соленосной и подсоленосной толщ.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что образование *n*-алкилбензолов, так же, как и *n*-алканов, в соленосной толще Верхнепечорского бассейна проходило за счет трансформации липидов различных биологических источников, что, в свою очередь, привело к вариациям в распределении этих компонентов по стратиграфическому разрезу. Кроме того, полу-

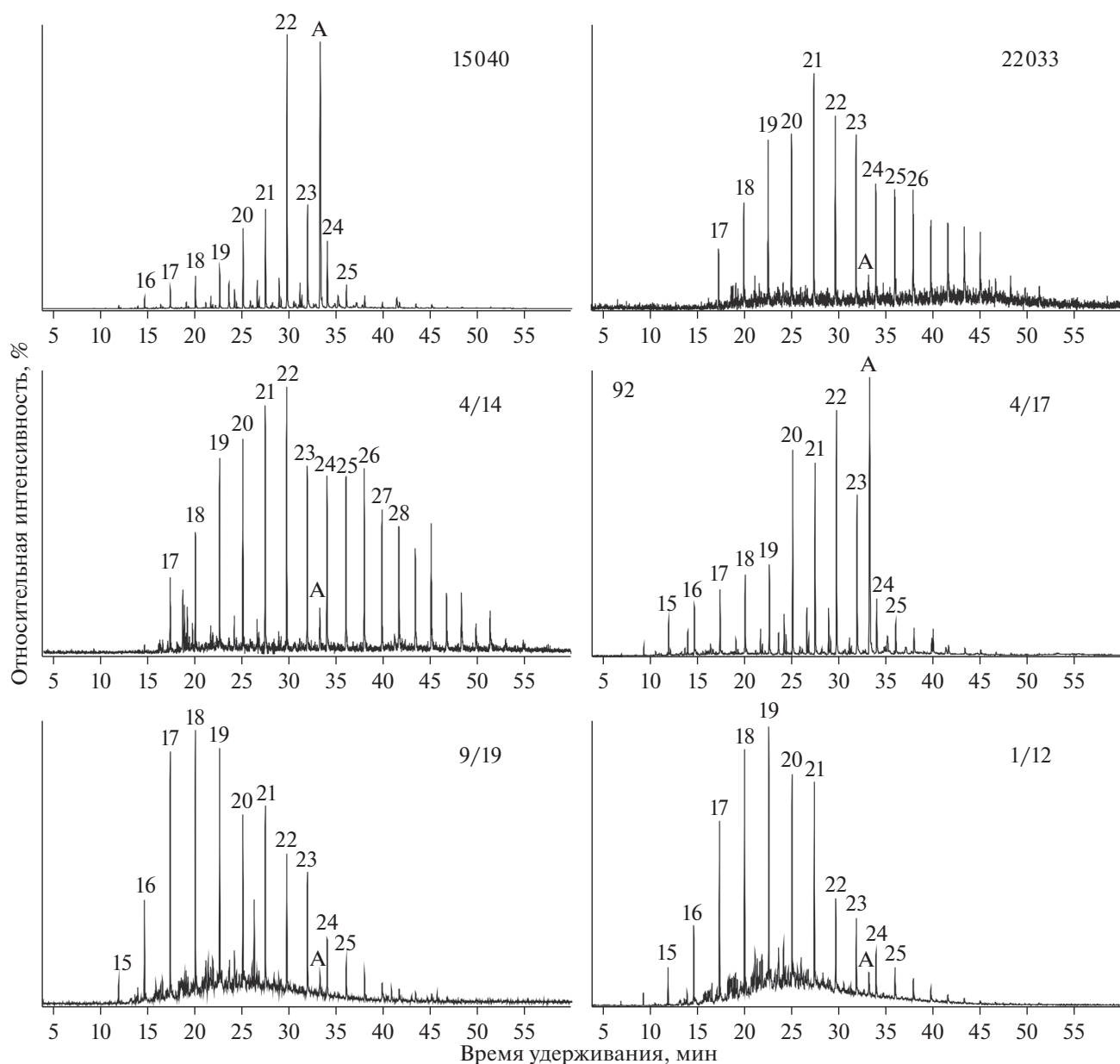


Рис. 2. Распределения длинноцепочечных алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевритов по площади Якшинского месторождения калийно-магниевых солей, построенные по иону с m/z 92. А – фитанилбензол. Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

ченные данные подтвердили, что в условиях повышенной солености (стадии садки галита и сильвина) обычно наблюдается доминирование *n*-гексадецилбензола (*n*-АБ состава C_{22}).

Изопреноидные алкилбензолы

Кроме *n*-алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов Верхнепечорского бассейна на масс-фрагментограммах по m/z 92 была выявлена серия соединений в области между C_{23} и C_{26} *n*-АБ, представленная фитанилбензолом и его метил- и диметилзамещенными гомологами (рис. 3).

Идентификация данных соединений проводилась на основе масс-спектральных данных и индексов удерживания, с последующим сравнением с литературными данными (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993). Согласно Sinninghe Damsté с соавторами выявленные пики соответствуют фитанилбензолу (А), 1-метил-3-фитанилбензолу (3-фитанилтолуол) (В) и 1,4-диметил-2-фитанилбензолу (С). В образцах пласта ПдКС пик А обычно находится на уровне или выше пика гексадецилбензола, а в покровной соли и калийной залежи – значительно ниже.

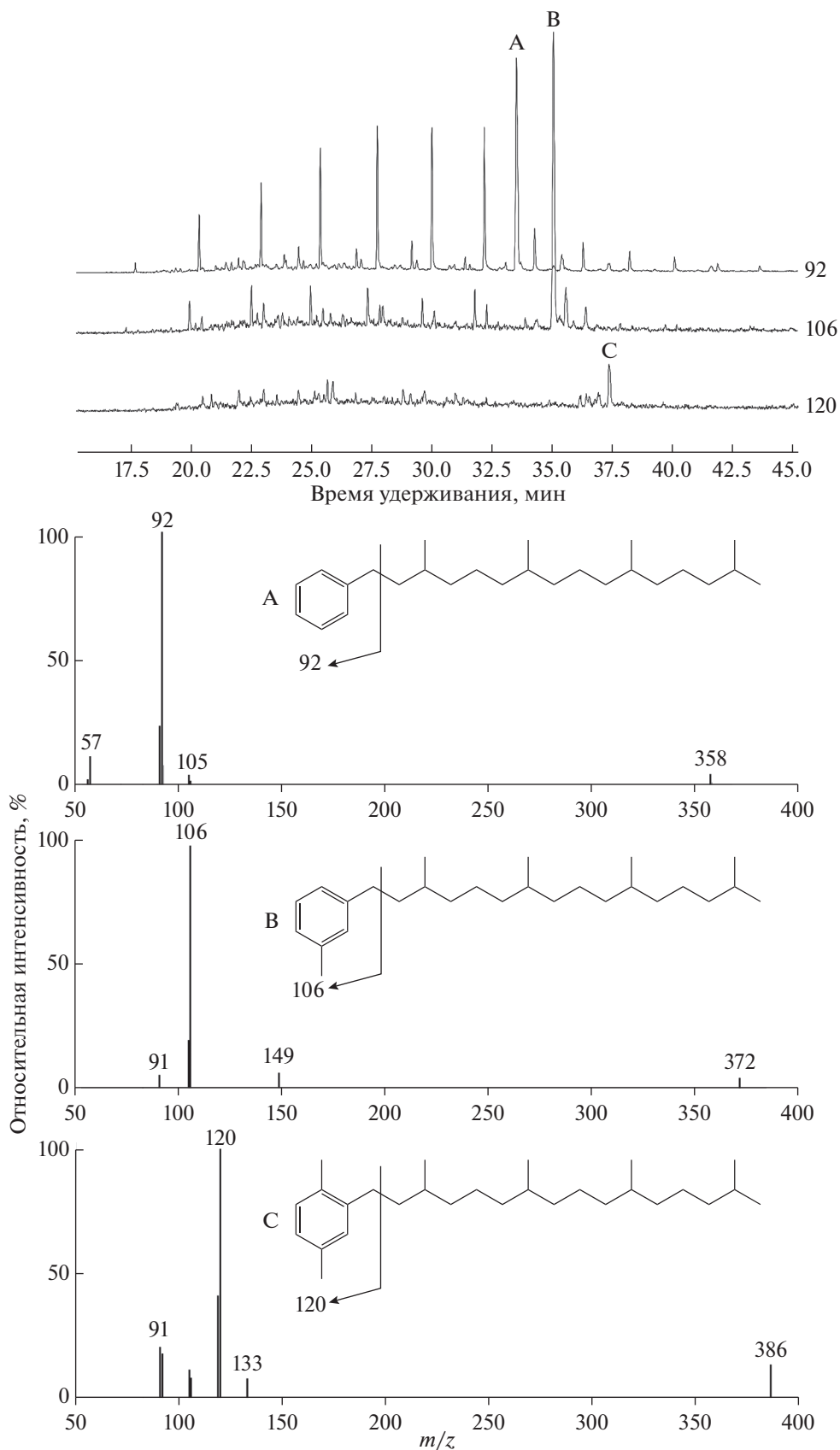


Рис. 3. Масс-спектры идентифицированных фитанилбензола (А), 1-метил-3-фитанилбензола (3-фитанилтолуола) (В) и 1,4-диметил-2-фитанилбензола (С) и масс-фрагментограммы по m/z 92 + 106 + 120, показывающие распределение изопреноидных алкилбензолов в образце 11/15.

Выявлено, что для образцов с высокими содержаниями фитанилбензола характерны высокие содержания фитана (табл. 1, рис. 1–3). В подобных образцах молекулярно-массовое распределение алкановых УВ существенно отличается от распределения *n*-АБ. Самые низкие содержания фитанилбензола установлены в образцах каменной соли (обр. 1/12, 2/12, 7/12, 9/19, 38/15) и в алеврито-глинистых породах с сильвином в калийной залежи (обр. 15040, 22033). Эти же образцы характеризуются низкими содержаниями фитана (табл.), а молекулярно-массовое распределение в них алкановых УВ схоже с распределением *n*-АБ. На основании этих фактов можно предполагать, что фитан и фитанилбензол, а также возможно и *n*-алкилбензол состава C_{22} в образцах Верхнепечорского соленосного бассейна имеют единый источник происхождения.

Ранее фитанилбензол и его гомологи были обнаружены в вышеупомянутых мергелях бассейна Мюлуз (Sinninghe Damsté et al., 1993). Авторами высказано предположение о том, что основным источником фитанилбензола и его метилированных гомологов могут являться галофильные археи (Sinninghe Damsté et al., 1988; Zhang et al., 2014). Также ими было отмечено, что довольно часто высокое содержание фитанилбензола в образце соответствует повышенному содержанию гексадецилбензола, мета- и орто-*n*-алкилтолуолов, а также фитанилтолуолов.

Алкилтолуолы

В образцах Верхнепечорского бассейна содержатся *n*-АТ гомологического ряда C_{15} – C_{29} , их распределение в разрезе соляной толще (скв. 15) выглядит следующим образом. В пробах алевритов из нижней части надсолевой толще, зоны ПКС и калийной залежи *n*-алкилтолуолы представлены всеми тремя (*мета*-, *пара*- и *орто*-) изомерами состава C_{15} – C_{29} (рис. 4). Повышенные содержания обычно характерны для гомологов состава C_{17} – C_{19} . При этом в образцах из зоны ПКС и калийной залежи в области C_{15} – C_{19} содержание *орто*-изомера выше, чем *мета*-изомера, а в области C_{22} – C_{25} – несколько ниже. В мергеле из надсолевой толще распределение изомеров *n*-АТ меняется с точностью до наоборот (рис. 4 обр. 1/15). И лишь в образце 22033 (скв. 22, калийная залежь) наблюдается картина, типичная для незрелого ОВ, с доминированием *орто*-изомера.

Присутствие всех трех изомеров *n*-алкилтолуолов установлено и в битумоидах каменной соли по всему разрезу соляной толще (рис. 4 обр. 2/12). В ряду *n*-АТ обычно преобладают средномолекулярные гомологи. Отличительная особенность этих образцов – преобладание *мета*- над *орто*-

изомером, причем наиболее выраженное в области C_{16} – C_{20} .

Несколько необычным распределением *n*-АТ характеризуются образцы алевритовых прослоев пласта подстилающей каменной соли и вмещающих соли отложений. Здесь присутствуют гомологические ряды только двух изомеров – *мета*- и *орто*-, а *пара*-изомер полностью отсутствует. В большинстве случаев содержание *орто*-изомера несколько выше, а в гомологическом ряду наблюдается резкое снижение *n*-АТ выше C_{25} (рис. 4, обр. 15151). Доминирование 2- и 3-*n*-алкилтолуолов с практически полным отсутствием 4-*n*-алкилтолуолов ранее было отмечено в мергелях бассейна Мюлуз (Sinninghe Damsté et al., 1993). По мнению авторов, выявленные изменения в распределении алкилтолуолов, так же, как и алкилбензолов, не являются результатом термического преобразования керогена, а связаны непосредственно с трансформацией липидных компонентов в процессе диагенеза.

На масс-хроматограммах по m/z 106 в изученных образцах было установлено присутствие пика в области C_{24} – C_{25} (рис. 4). При сравнении масс-спектральных данных с литературными (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993) данный пик был идентифицирован как 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол) (В). Содержание этого компонента варьирует по разрезу соляной толщи и, так же, как и для фитанилбензола, максимальные концентрации 3-фитанилтолуола установлены в пробах алевритов пласта ПдКС и вмещающих отложений. По мнению авторов (Sinninghe Damsté et al., 1993) основным источником фитанилтолуола, так же как и фитанилбензола, в гиперсоленых условиях являлись галофильные археи. Однако, исследования ОВ аргиллитов на границе пермь-триас (Grotheer et al., 2017) позволили предположить, что источником фитанилтолуола и фитанилбензола могли являться и специфические микроорганизмы, способные существовать в стрессовых условиях, вызванных любыми локальными кризисными событиями того времени (глобальное потепление, повышение уровня моря, развитие гипоксии и т.д.).

2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманы

В образцах из пласта ПдКС, характеризующихся высокими содержаниями фитана, фитанилбензола и присутствием только двух изомеров алкилтолуолов (обр. 15064, 4/14, 4/17, 15151, 04091), обнаружено преобладание 5,7,8-триметил-МТТХ относительно моно- (8-метил-МТТХ) и диметилзамещенных (5,8-диметил- и 7,8-диметил-МТТХ) хроманов. Наличие 5,7,8-триметил-МТТХ четко идентифицируется по характерному масс-спектру, где основной ион соответствует m/z 149, молекулярный ион – $M = 414$ (рис. 5). Преобладание

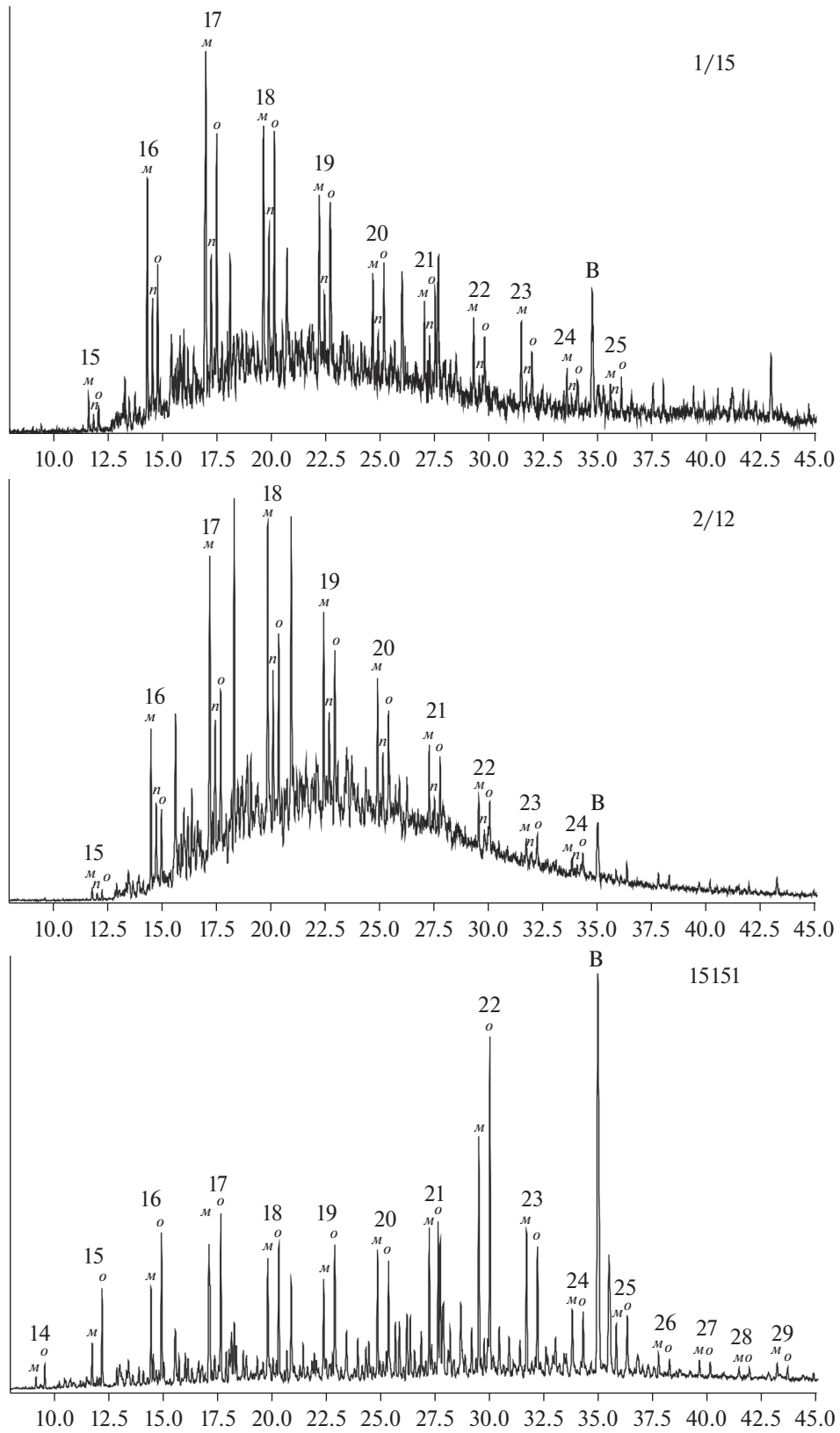


Рис. 4. Распределения алкилтолуолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевроитов по разрезу соляной толщи Якшинского месторождения калийно-магниевого солей, построенные по сумме ионов с m/z 105 + 106. В – 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол). Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

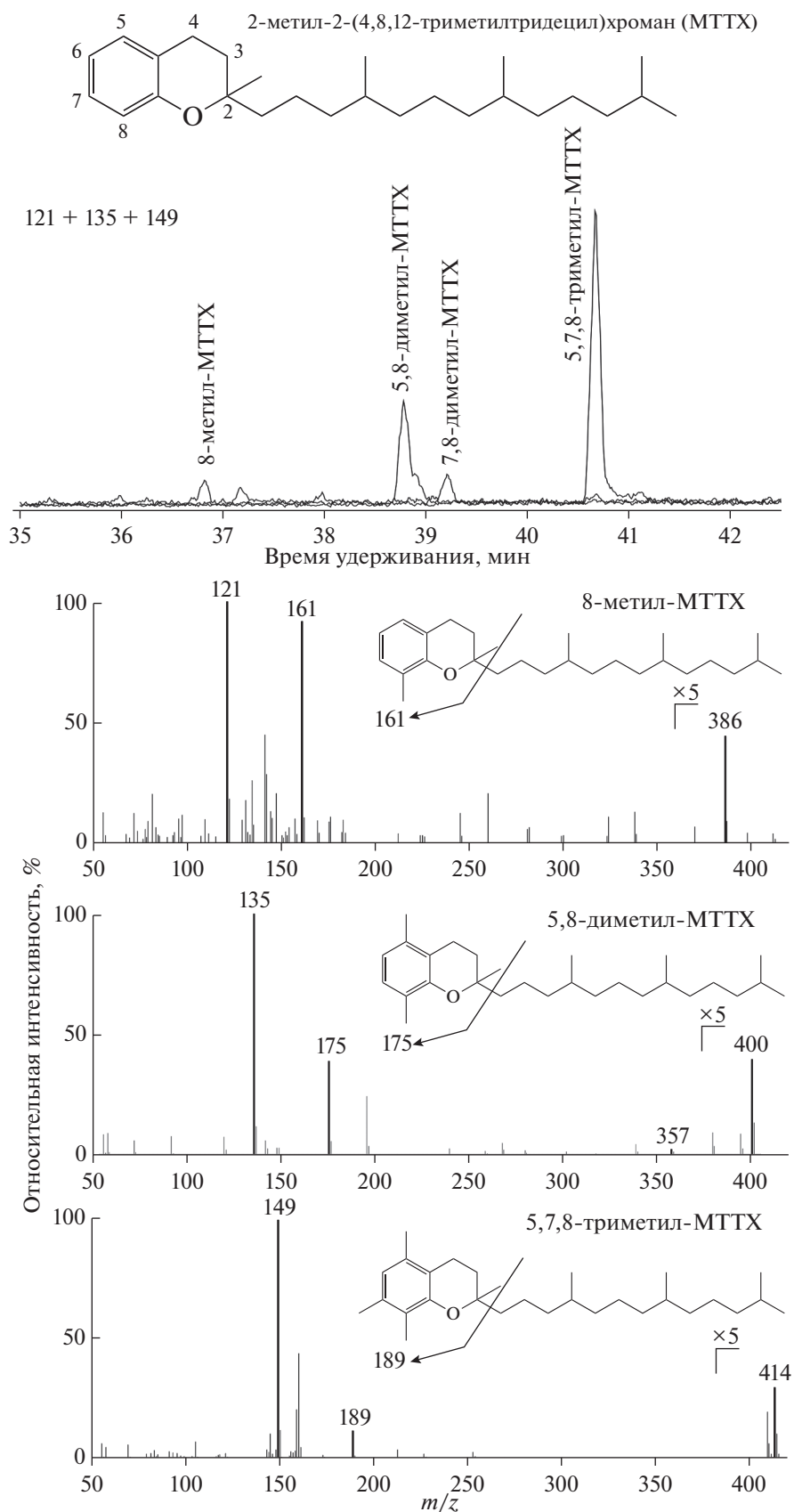


Рис. 5. Масс-фрагментограммы по m/z 121 + 135 + 149, показывающие распределение МТТХ и масс-спектры идентифицированных 8-метил-МТТХ, 5,8-диметил-МТТХ, 7,8-диметил-МТТХ и 5,7,8-триметил-МТТХ в образце 15064.

данного компонента установлено также в составе незрелого ОВ юрских сланцев Сысольского сланцевого района, формирование которого протекало в условиях сероводородного заражения морских вод палеобассейна (Бушнев и др., 2000), а также в составе ОВ бурых углей, отлагавшихся в озерных условиях (Испания) (De Las Heras, 1991). Согласно (Sinninghe Damsté et al., 1987) доминирование 5,7,8-триметил-МТТХ характерно для ОВ, накапливающегося в морских обстановках с нормальной солёностью.

В значительно меньших концентрациях в вышеописанных образцах были идентифицированы моно- и диметилзамещенные хроманы – 8-метил-МТТХ, 5,8-диметил-МТТХ и 7,8-диметил-МТТХ (рис. 5). Их высокие содержания часто связывают с обстановками повышенной солёности (Sinninghe Damsté et al., 1987), что противоречит полученным нами данным. Однако исследования мергелей бассейна Мюлуз показали, что низкие содержания моно- и диметил-МТТХ при резко повышенных концентрациях триметил-МТТХ “обычны” для прослоев мергелей из стратиграфических интервалов стадий садки галита и сильвина (Sinninghe Damsté et al., 1993). Значительные содержания 5,7,8-триметил-МТТХ в подобных образцах авторы связывают с очень высокими скоростями седиментации в ходе резкого концентрационного расслоения рассолов в результате привноса в бассейн больших объемов пресных вод.

Ранее, при исследовании физико-химических условий формирования солей Верхнепечорского бассейна, было сделано предположение, что началу формирования соленосной толщи Верхнепечорского бассейна предшествовал размыв более древних залежей калийных солей свежими морскими или континентальными водами (Галамай и др., 2013). В связи с чем, полученные данные по распределению МТТХ свидетельствуют в пользу того, что садка солей пласта ПдКС Верхнепечорского бассейна шла при поступлении значительных количеств пресных вод.

Источником 5,7,8-триметил-МТТХ возможно являлись празинофиты, широкое распространение цист которых установлено во флюидных включениях в галите и в алевритовых прослоях (до 20%) подстилающей соли Верхнепечорского бассейна (Galamay et al., 2018). Ранее было высказано мнение, что основная роль в образовании триметил-МТТХ в ароматической фракции разреза Нордвиг (Анабарский залив) может принадлежать хлорофиллу празинофитов (Каширцев и др., 2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено распределение алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтриде-

цил)хроманов в ароматической фракции битумоидов соляных и алеврито-глинистых пород по разрезу и площади Верхнепечорского бассейна калийно-магниевого солей (Якшинское месторождение). Исследования показали широкое распространение *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов в условиях повышенной солёности при низкой зрелости ОВ. Они были обнаружены не только в битумоидах алеврито-глинистых пород, но и непосредственно в битумоидах каменной соли.

Показано, что в зоне подстилающей каменной соли обычно преобладают среднемолекулярные *n*-АБ, а в калийной залежи и толще покровной соли нередко содержится значительная доля высокомолекулярных гомологов. Результаты исследований подтвердили, что в условиях повышенной солёности (стадии садки галита и сильвина) обычно наблюдается доминирование *n*-АБ состава C₂₂. Выявленная неоднородность молекулярно-массового распределения *n*-алкилбензолов связана с изменениями в составе их биологических предшественников по разрезу соляной толщи.

В битумоидах пород Верхнепечорского соленосного бассейна обнаружено присутствие фитанилбензола, максимальные содержания которого характерны для алевритов пласта подстилающей каменной соли. Установлено, что высокое содержание фитанилбензола соответствует повышенному содержанию в образцах фитана и *n*-гексадецилбензола, что может указывать на их единый источник происхождения. Скорее всего эти соединения являются индикаторами повышенной солёности обстановок осадконакопления при низкой зрелости ОВ.

В ходе проведенных исследований выявлены различия в распределении изомеров *n*-алкилтолуолов по изученному стратиграфическому разрезу Верхнепечорского соленосного бассейна. В ароматической фракции из битумоидов каменной соли присутствуют все три изомера *n*-АТ с выраженным преобладанием *meta*- над *ortho*-изомером. В алевритах зоны покровной соли и калийной залежи в гомологическом ряду также идентифицированы все три изомера *n*-алкилтолуолов, однако их соотношение у отдельных гомологов значительно варьирует. В алевритовых породах подстилающей каменной соли присутствуют гомологические ряды только двух изомеров – *meta*- и *ortho*-, а *para*-изомер полностью отсутствует. На наш взгляд установленные изменения в распределении *n*-АТ (так же, как и *n*-АБ) связаны с доминированием различных биологических продуцентов на различных этапах накопления соляной толщи Верхнепечорского бассейна.

Обнаружение в алевритовых прослоях подстилающей каменной соли преобладания 5,7,8-триметил-МТТХ относительно других метилпроизводных МТТХ свидетельствует о том, что садка

подстилающих солей Якшинского месторождения шла при поступлении значительных количеств континентальных вод в эвапоритовый бассейн, а их возможным источником могли являться пражнофиты.

Аналитические исследования проводились на оборудовании ЦКП “Геонаука”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев А.Г., Иванова И.К., Чалая О.Н., Каширцев В.А. (2005) Алкилбензолы в континентальных нефтях Восточной Сибири. *Наука и образование*. (4), 48-52.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) *n*-алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (10), 17-20.
- Бушнев Д.А., Лыуров С.В., Бурдельная Н.С. (2000) Свободные и серосвязанные биомаркеры битумоидов горючих сланцев Сысольского месторождения. *Лито-генез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона* (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 104). Сыктывкар, 86-96.
- Высоцкий Э.А., Гарецкий Р.Г., Кислик В.З. (1988) Калиеносные бассейны мира. Минск: Наука и Техника, 387 с.
- Галамай А.Р., Шанина С.Н., Игнатович О.О. (2013) Состав минералообразующих рессолов Верхнепечорского солеродного бассейна на стадии кристаллизации галита. *Записки РМО*. (4), 32-46.
- Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. (2000) Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов. *Геохимия*. (3), 282-293.
- Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. (2000) Geochemical characterization of oils of the West Siberia by the composition of alkylbenzenes. *Geochem. Int.* **38**(3), 246-257.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. (2000) О механизме образования длинноцепочечных алкилбензолов и алкилнафталинов. *Материалы IV Межд. конференции “Химия нефти и газа”*. Томск, 166-169.
- Иванов А.А., Воронова М.Л. (1968) Геология Верхнепечорского соленосного бассейна и его калиеносность. *Тр. ВСЕГЕИ*. **161**, 3-79.
- Иванова И.К., Каширцев В.А. (2010) Особенности распределения моноалкилбензолов состава $C_{12}H_{18}-C_{27}H_{48}$ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **51**(11), 1539-1544.
- Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевичкая Е.Б., Фурсенко Е.А. (2018) Биогеохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела Анабарского залива моря Лаптевых. *Геология и геофизика*. **59**(4), 481-501.
- Кондратьева Е.Н. (1972) Фотосинтезирующие бактерии и бактериальный фотосинтез. М.: Изд-во Моск. ун-та, 76 с.
- Остроухов С.Б. (2009) К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C_{21} в нефтях. *Химия нефти и газа: Материалы VII Межд. конференции*. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 189-190.
- Остроухов С.Б. (2013) Алкилтолуолы состава $C_{12}-C_{30}$ в комплексе геохимических исследований флюидов Северного Каспия. *Вопросы геологии и обустройства месторождений нефти и газа*. Сборник статей филиала ООО ЛУКОЙЛ-Инжиниринг Волгоград НИПИморнефть, Вып. 72, 132-142.
- Остроухов С.Б. (2015) Высокомолекулярные нефтяные алкилтолуолы: оценка термодинамической преобразованности. *Нефтехимия*. **55**(3), 206-212.
- Остроухов С.Б. (2018) Генезис высокомолекулярных нефтяных алкилтолуолов. *Нефтехимия*. **58**(1), 11-16.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1983а) Нефтяные алкилбензолы состава $C_{12}-C_{30}$ с изопренановыми цепями регулярного строения. *Нефтехимия*. **23**(4), 740-748.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1983б) Высокомолекулярные алкилбензолы с нормальной алкильной цепью. *Нефтехимия*. **23**(1), 20-30.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1982) Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью. *Нефтехимия*. **22**(6), 723-728.
- Остроухов С.Б., Цыганкова В.А., Попова П.Ф., Крук П.Н. (2019) К вопросу о генезисе нефтегазонасыщенных подсоловых нижнеартичных отложений Западного Прикаспия. *Недра Поволжья и Прикаспия*. (100), 49-61.
- Раевский В.И., Фивег М.П., Герасимова В.В., Горбов А.Ф., Джиноридзе Н.М. (1973) *Месторождения калийных солей СССР. Методы их поисков и разведки*. Л.: Недра, 344 с.
- Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. (2020) Новая реакция при формировании состава нефтей: метилирование ароматических циклов. *Геохимия*. **65**(5), 452-463.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Vanyukova N.A. (2000) A New Reaction Involved in Forming the Composition of Oils: Methylation of Aromatic Cycles. *Geochem. Int.* **58**(5), 520-530.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. **59**(9), 1418-1430.
- Шанина С.Н., Галамай А.Р., Игнатович О.О., Бурдельная Н.С., Валяева О.В. (2018) Органическое вещество соленосных отложений южной части Якшинского месторождения калийно-магниевого солей. *Геохимия*. (7), 693-708.
- Shanina S.N., Galamay A.R., Ignatovich O.O., Burdelnaya N.S., Valyaeva O.V. (2018) Organic Matter of the Salt Sequence in the Southern Part of the Yakshinskoe Potassium-Magnesium Salt Deposit. *Geochem. Int.* **56**(7), 719-734.
- Connan J., Bouroulec J., Dessort D. and Albrecht P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabka palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.). *Org. Geochem.* (1986) **10**, 29-50.
- De Las Heras F.X., Grimalt J.O., Albaiges J. (1991) Novel C-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**(11), 3379-3385.

- De Wit R., Caumette P. (1999) An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae). *Microbial biogeochem.*, 908-910.
- Ellis L., Fisher S.J., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. (1999) Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerosene aromatic moieties with various binding sites. *Org. Geochem.* **30**, 651-665.
- Galamay A.R., Shanina S.N., Ilyina N.V. (2018) Fossil Prasinophytes in fluid inclusions of halite from the Lower Permian evaporite deposits (Upper Pechora Basin, Russia). *Abstract 10th European Paleobotany & Palinology Conference*. University College Dublin, 201.
- Grotheer H., Métayer P. Le, Piggott M.J., Lindeboom E.J., Holman A.I., Twitchett R.J., Grice K. (2017) Occurrence and significance of phytanylrenes across the Permian-Triassic boundary interval. *Org. Geochem.* **104**, 42-52.
- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W. (1994) Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(7), 1759-1775.
- Lee R.F. and Loeblich, A.R. (1971) Distribution of 21:6 hydrocarbon and its relationship to 22:6 fatty acid in algae. *Phytochem.* **10**(3), 593-602.
- Li M., Larter S.R., Taylor P., Jones D.M., Bowler B., Bjorøy M. (1995) Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Org. Geochem.* **23**, 159-167.
- Sinninghe Damsté J.S., Hopmans E.C., Pancost R.D., Schouten S., Geenevasen J.A.J. (2000) Newly discovered non-isoprenoid dialkyldiglyceroltetraether lipids in sediments. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1683-1684.
- Sinninghe Damsté J.S., Keely B.J., Betts S.E., Bass M., Maxwell J.R., de Leeuw J.W. (1993) Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse basin: a molecular sedimentary record of paleosalinity. *Org. Geochem.* **20**, 1201-1215.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. (1988) Identification of long-chain isoprenoid alkylbenzenes in sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**(11), 2671-2677.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Sheng Guoying, Brassell S.C. (1987) The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(9), 2393-2400.
- Summons R.E., Powell T.G. (1987) Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(3), 557-566.
- Tulipani S., Grice K., Greenwood P.F., Schwark L., Boettcher M.E., Summons R.E., Foster C.B. (2015). Molecular proxies as indicators of freshwater incursion driven salinity stratification. *Chem. Geol.* **409**, 61-68.
- Zhang S., Huang H., Su, J., Liu M., Zhang H. (2014) Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. *Org. Geochem.* **77**, 126-139.

ФАЗОВОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНАХ СМЕШЕНИЯ КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ И МОРСКИХ ВОД (ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

© 2021 г. А. В. Савенко^{a, *}, В. С. Савенко^b, О. С. Покровский^{c, d}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Географический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^cФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН,
наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 Россия

^dНациональный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.10.2019 г.

После доработки 03.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Проведены эксперименты по моделированию фазового фракционирования микроэлементов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Tl, Ga, Y, редкоземельные элементы, V, As, Sb, U) в процессе взаимодействия кислых вулканических вод с морской водой, сопровождающемся последовательным осаждением гидроксидов железа и алюминия. Показано, что соосаждение различных микроэлементов с гидроксидами железа и алюминия происходит с разной эффективностью. Наиболее резкие отличия характерны для галлия и редкоземельных элементов: галлий преимущественно входит в состав гидроксида железа, редкоземельные элементы – гидроксида алюминия. Установлено, что на степень соосаждения микроэлементов, помимо величины pH, влияет относительная доля объема морской воды, увеличение которой предположительно приводит к смещению адсорбционных равновесий и, как следствие этого, к изменению эффективности соосаждения.

Ключевые слова: вулканизм, кислые воды, морская вода, зона нейтрализации, микроэлементы, фазовое фракционирование

DOI: 10.31857/S0016752521100083

Характерной чертой наземного вулканизма служит выделение больших количеств кислых газов (HCl, HF, SO₂ и др.), которые в силу хорошей растворимости в воде создают высокую кислотность значительной части термальных источников и расположенных вблизи вулканов поверхностных водотоков (ручьев и небольших речек). Как вулканические эксгаляции, так и кислые вулканические воды химически чрезвычайно агрессивны и при взаимодействии с твердыми продуктами вулканизма – пеплами, туфами, лавами – выщелачивают макро- и микроэлементы, составляющие основную массу растворенных веществ. В процессе выщелачивания происходит нейтрализация растворов, которая сопровождается осаждением собственных твердых фаз некоторых элементов, например, гидроксидов железа(III) и алюминия (Набоко, Филькова, 1966; Борисенков, 1967; Никитина, 1978; Фазлуллин, 1999а). Ес-

ли нейтрализация не завершается на суше и кислые вулканические водотоки достигают моря, процесс продолжается за счет щелочного резерва морской воды. В результате в зоне смешения вод кислых вулканических водотоков с морской водой возникает кислотно-основной геохимический барьер. Это явление было описано К.К. Зеленовым (1958), наблюдавшим в прибрежных водах о. Парамушир (Охотское море) образование зон последовательного осаждения вначале гидроксидов железа, а затем гидроксидов алюминия на разном удалении от устья р. Юрьева, воды которой имели высокую кислотность и значительное содержание растворенных железа, алюминия и других металлов. Впоследствии было установлено, что нейтрализация вод кислых вулканических водотоков морской водой представляет собой широко распространенное явление, играющее заметную роль в геохимии океана (Зеленов,

Таблица 1. Содержание главных компонентов в модельном растворе “р. Юрьева”

Раствор (соль)	Аликвота (навеска) на 1 л	Концентрация, мМ
H ₂ SO ₄ , 1 М	5 мл	5
HCl, 1 М	15 мл	15
NaCl	0.217 г	3.71
KCl	0.107 г	1.44
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.552 г	2.24
CaCl ₂	0.386 г	3.48
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	2.165 г	3.25
Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	0.964 г	2.00
MnCl ₂ · 4H ₂ O, 5.0 г Mn/л	1 мл	0.091
SiO ₂ , 1.7 мМ	500 мл	0.85

1972; Никитина, 1978; Миклишанский и др., 1989; Фазлуллин, Савенко, 1992; Шулькин и др., 1992а, б; Шулькин, 1995; Фазлуллин, 1999б).

С гидроксидами железа и алюминия могут с разной эффективностью соосаждаться многие микроэлементы. При этом происходит фазовое фракционирование — разделение химических элементов, обусловленное изменением их фазового состояния в миграционных потоках. По данным натурных наблюдений количественно охарактеризовать процесс фазового фракционирования трудно, поскольку в естественных условиях в морской воде присутствует взвешенное вещество терригенного и биогенного происхождения, которое содержит значительную часть микроэлементов примерно в тех же количествах, что и хемогенные гидроксиды из зон смешения кислых вулканических и морских вод (Савенко, 1988; Миклишанский и др., 1989). Цель настоящей работы состояла в экспериментальном определении параметров межфазового (раствор — осадки гидроксидов) распределения микроэлементов в процессе нейтрализации кислых вулканических вод щелочным резервом морской воды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали искусственную бескарбонатную морскую воду с соленостью ~35‰ и модельный раствор, имитирующий состав кислых вод р. Юрьева. В табл. 1 приведены количества солей для приготовления 1 л модельного раствора, а в табл. 2 показаны концентрации главных растворенных компонентов в полученном таким образом модельном растворе, которые сравниваются с их содержанием в водах р. Юрьева выше устья по данным многолетних наблюдений. Ориентируясь на имеющиеся сведения по содержанию в водах р. Юрьева микроэлементов (табл. 3), в 1 л модельного раствора вводили не-

большие аликвоты стандартных растворов элементов с концентрациями 100 мкг/мл: Co, Cd, Y, редкоземельные элементы, Tl, V, As, Sb, U — по 0.1 мл; Ni — 0.35 мл, Cu — 0.60 мл, Zn — 8.0 мл, Pb — 0.30 мл, Ga — 0.88 мл. Более низкое по сравнению с природным уровнем содержание мышьяка имело целью облегчить сравнение поведения сходных по химическим и геохимическим свойствам мышьяка и сурьмы. Одинаковые концентрации редкоземельных элементов также были созданы для удобства выявления возможных различий их поведения в ходе смешения кислых вулканических и морских вод. Для достижения равновесия и стабильности концентраций растворенных компонентов модельный раствор после добавления микроэлементов выдерживали при комнатной температуре в течение 4 мес., после чего фильтровали через запаренный плотный бумажный фильтр “синяя лента”. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в искусственной морской воде, модельном растворе “р. Юрьева”, а также в использованных при проведении химико-аналитических процедур разбавленной 1 : 4 азотной кислоте марки ос. ч. и дистиллированной воде приведены в табл. 3.

В колбы с широким горлом вносили разные объемы (от 40 до 490 мл) морской воды с соленостью 35‰, лишенной бикарбонатов, и добавляли по 10 мл модельного раствора “р. Юрьева”. Затем при интенсивном перемешивании (барботаже), используемом для удаления образующейся при нейтрализации CO₂ и ускорения установления равновесия, вводили 1.7–6.5 мл 0.2 М NaHCO₃, после чего сразу начиналось образование осадка гидроксидов. Всего было выполнено 8 экспериментов.

Для получения однородных проб через сутки осадок взмучивали и при поддержании постоянной концентрации взвеси отфильтровывали 5–50 мл раствора через мембранный ацетат-целлю-

Таблица 2. Концентрации главных компонентов в модельном растворе и водах р. Юрьева

Компонент	Модельный раствор “р. Юрьева”	Р. Юрьева (Фазлуллин, 1999а)	
		среднее	диапазон
pH	1.60	1.70	1.36–2.02
Концентрация, мг/л			
H ⁺	25.0	20.0	43.7–9.5
Na ⁺	85.3	85.4	27.0–151
K ⁺	56.3	56.3	20.0–92.5
Mg ²⁺	54.4	54.5	23.1–86.0
Ca ²⁺	139	139	54.0–200
SO ₄ ²⁻	2020	3740	1190–5060
Cl ⁻	961	1080	419–1700
SiO ₂	51.0	47.8	7.0–71.9
Al ³⁺	176	312	112–486
Fe ³⁺	112	152	62.8–243
Mn ²⁺	5.0	6.1	1.2–22.0

лозный фильтр 0.45 мкм МФАС-ОС-1 “Владипор” так, чтобы во всех пробах на фильтре осталось примерно одинаковое количество осадка. Фильтрат, состав которого соответствовал содержанию растворенных компонентов, помещали в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами HNO₃ 1 : 4 (0.25 мл на 8 мл пробы) и анализировали. Насадку с фильтром промывали дистиллированной водой, и осадок растворяли фильтрацией 20 мл HNO₃ 1 : 4 в полипропиленовые флаконы, после чего полученный раствор, содержащий химические элементы, находившиеся в осадке гидроксидов, также анализировали.

Объемы морской воды, модельного раствора “р. Юрьева”, раствора бикарбоната натрия и суспензий хемогенной взвеси для каждого из экспериментов, а также значения pH, измеренные в оставшихся после фильтрации пробах, приведены в табл. 4.

Несмотря на то, что перед растворением в азотной кислоте осадок гидроксидов промывали дистиллированной водой, в нем могли сохраниться окклюдированные растворимые компоненты. Поскольку натрий, как известно, на гидроксидах железа и алюминия сорбируется слабо, его содержание в твердой фазе гидроксидов было использовано в качестве показателя количества окклюдированного раствора. Основываясь на

этом допущении, концентрации микроэлементов во взвешенном состоянии ($C_{i(взв)}$) рассчитывали с поправкой на их содержание в окклюдированном растворе:

$$C_{i(взв)} = C_{i(взв)}^{измер} - C_{i(оккл)} = C_{i(взв)}^{измер} - \left(\frac{C_{i(раств)}}{C_{Na(раств)}} \right) C_{Na(взв)}^{измер}, \quad (1)$$

где $C_{i(взв)}^{измер}$ – измеренная концентрация элемента i во взвешенном состоянии; $C_{i(оккл)}$ – концентрация элемента i во взвешенном состоянии, связанная с присутствием окклюдированных компонентов; $C_{i(раств)}$ и $C_{Na(раств)}$ – концентрации элемента i и натрия в растворе; $C_{Na(взв)}^{измер}$ – измеренная концентрация натрия во взвешенном состоянии.

Концентрации растворенных макро- и микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Agilent 7500se с относительной погрешностью не более $\pm 4\%$. Для оценки воспроизводимости анализов использовали международные стандарты речной воды SLRS-4 и SLRS-5 и стандарт воды из эстуария с соленостью 15‰ SLEW-3, для которых расхождение измеренных и сертифицированных концентраций изученных элементов не превышало 20%.

Таблица 3. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в бидистилляте, азотной кислоте 1 : 4, бескарбонатной искусственной морской воде, модельном растворе и природных водах р. Юрьева, мкг/л

Элемент	H ₂ O	HNO ₃ 1 : 4	35‰ морская вода	Модельный раствор "р. Юрьева"	Природные воды р. Юрьева
Fe	0.20	2.73	1.02	111700	153000 (62800–242900)*, 173000**
Al	0.71	6.97	6.66	175500	312500 (111800–486100)*
Mn	0.03	0.06	49.8	5000	6080 (1200–22000)*, 366**
Co	0.001	0.003	0.08	15.0	3.7**
Ni	0.010	0.089	1.9	35.0	35*
Cu	0.07	0.16	5.6	60.0	23 (10–40)*, 10.2**
Zn	1.33	7.31	74	800	470 (200–1000)*, 610**
Cd	0.001	0.001	0.28	10.0	–
Pb	0.01	0.05	3.2	30.0	14 (10–20)*
Tl	Не опр.***	Не опр.	0.08	10.0	–
Ga	Не опр.	0.001	0.022	88.0	32**
Y	Не опр.	0.001	0.009	10.0	–
La	Не опр.	0.004	0.002	10.0	35**
Ce	Не опр.	0.002	0.002	10.0	81**
Pr	Не опр.	Не опр.	Не опр.	10.0	8.6**
Nd	Не опр.	0.003	0.002	10.0	–
Sm	Не опр.	Не опр.	Не опр.	10.0	7.1**
Eu	Не опр.	Не опр.	0.004	10.0	2.4**
Tb	Не опр.	Не опр.	0.004	10.0	1.3**
Gd	Не опр.	Не опр.	0.002	10.0	–
Dy	Не опр.	Не опр.	0.003	10.0	14**
Ho	Не опр.	Не опр.	0.003	10.0	1.6**
Er	Не опр.	Не опр.	0.003	10.0	4.5**
Tm	Не опр.	Не опр.	Не опр.	10.0	–
Yb	Не опр.	Не опр.	0.001	10.0	4.6**
Lu	Не опр.	Не опр.	Не опр.	10.0	0.83**
V	0.002	0.007	0.71	10.0	–
As	0.0025	0.0016	0.21	10.0	1200 (650–2010)*, 162**
Sb	0.006	0.009	0.22	10.0	0.5**
U	0.0002	0.0007	0.0018	10.0	3.4**

* Среднее и диапазон концентраций (в скобках) по многолетним наблюдениям С.М. Фазлуллина (1999а); ** концентрация в устье по данным А.З. Миклишанского и др. (1989); *** концентрация ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Условия экспериментов по моделированию процесса смешения вод р. Юрьева с морской водой

Эксперимент	Объем смешанных растворов V _{общ} , мл			рН конечный (после смешения)	Объем взмученной суспензии, взятой для химического анализа
	35‰ бескарбонатная морская вода	модельный раствор "р. Юрьева"	0.2 М NaHCO ₃		
I	40	10	1.7	3.37	5.0
I'	40	10	3.8	7.63	5.0
II	90	10	1.7	3.73	10.0
II'	90	10	4.1	7.53	10.0
III	240	10	1.7	4.17	25.0
III'	240	10	5.0	7.77	25.0
IV	490	10	1.7	4.65	50.0
IV'	490	10	6.5	7.66	50.0

Таблица 5. Концентрации химических элементов в растворе $C_{i(\text{раств})}$, хемогенной взвеси $C_{i(\text{взв})}$ (мкг/л) и доли элементов во взвешенном состоянии $\alpha_{i(\text{взв})}$ (%) в опытах с низкими значениями pH

Элемент	Эксперимент											
	I (pH 3.37)			II (pH 3.73)			III (pH 4.17)			IV (pH 4.65)		
	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
Mn	1100	1.31	0.12	572	0.351	0.06	259	0.092	0.04	151	0.080	0.05
Fe	1340	20600	93.9	455	11500	96.2	115	4000	97.2	98	2070	95.5
Co	3.08	0.018	0.58	1.67	0.0074	0.44	0.76	0.0035	0.46	0.39	0.0018	0.46
Ni	9.45	0.407	4.13	5.53	0.194	3.39	3.39	0.089	2.56	2.39	0.070	2.85
Cu	11.6	3.12	21.2	7.95	1.65	17.2	6.62	0.60	8.31	6.90	0.35	4.83
Zn	182	45.4	20.0	113	22.7	16.7	96.8	11.5	10.6	84.1	5.86	6.52
Cd	2.29	0.0060	0.26	1.28	0.0035	0.27	0.66	0.0014	0.21	0.48	0.00092	0.19
Pb	7.99	0.65	7.52	5.27	0.52	8.98	3.88	0.39	9.13	3.31	0.43	11.5
Tl	2.17	0.004	0.20	1.15	0.003	0.24	0.480	0.001	0.26	0.290	0.001	0.29
Al	34100	344	1.00	17500	300	1.68	6930	246	3.43	3230	260	7.45
Ga	1.39	17.1	92.5	0.330	8.36	96.2	0.110	3.41	96.9	0.120	1.52	92.7
Y	2.11	0.021	0.97	1.15	0.011	0.92	0.420	0.004	0.91	0.210	0.004	1.85
La	2.18	0.016	0.75	1.11	0.011	0.96	0.406	0.005	1.19	0.221	0.002	0.88
Ce	2.14	0.029	1.31	1.01	0.017	1.64	0.425	0.008	1.82	0.200	0.004	1.94
Pr	2.12	0.025	1.15	1.06	0.019	1.75	0.400	0.009	2.17	0.199	0.004	1.95
Nd	2.08	0.033	1.55	1.06	0.017	1.56	0.420	0.009	2.07	0.211	0.004	1.84
Sm	2.09	0.033	1.54	0.920	0.027	2.85	0.454	0.012	2.55	0.208	0.004	1.87
Eu	2.05	0.025	1.20	1.05	0.021	1.95	0.422	0.009	2.06	0.210	0.003	1.39
Tb	2.08	0.021	0.99	1.03	0.017	1.61	0.415	0.006	1.40	0.207	0.002	0.94
Gd	2.05	0.029	1.39	1.05	0.019	1.76	0.423	0.008	1.83	0.226	0.006	2.57
Dy	2.03	0.025	1.21	1.05	0.017	1.58	0.385	0.006	1.51	0.193	0.003	1.51
Ho	2.08	0.025	1.17	1.03	0.017	1.61	0.415	0.006	1.40	0.209	0.002	0.93
Er	2.07	0.029	1.37	1.04	0.019	1.78	0.432	0.006	1.34	0.189	0.003	1.54
Tm	2.06	0.029	1.38	0.992	0.021	2.07	0.399	0.006	1.45	0.203	0.002	0.96
Yb	1.98	0.033	1.64	0.990	0.023	2.26	0.402	0.007	1.68	0.204	0.002	0.95
Lu	2.09	0.033	1.54	1.02	0.023	2.19	0.426	0.007	1.59	0.192	0.002	1.01
V	0.53	2.00	79.2	0.65	0.98	60.1	0.71	0.40	36.1	0.76	0.15	16.5
As	0.35	1.78	83.6	0.29	0.92	76.0	0.22	0.41	65.1	0.28	0.15	34.9
Sb	1.54	0.60	28.0	0.66	0.50	43.1	0.43	0.19	30.6	0.36	0.075	17.2
U	2.16	0.016	0.76	1.07	0.011	1.00	0.438	0.007	1.54	0.189	0.010	5.01

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 5 и 6, где приведены концентрации растворенных и взвешенных форм химических элементов, а также доли взвешенных форм в опытах с низкими и высокими значениями pH. Изменение долей химических элементов во взвешенном состоянии в опытах с высокими значениями pH в зависимости от степени разбавления модельного раствора "р. Юрьева" морской водой показано на рисунке 1.

Железо и алюминий. При снижении кислотности среды вначале осажается гидроксид железа, с которым связано 93.9% суммарного железа при pH 3.37, 95.5–97.2% при pH 3.73–4.65 и 98.3–99.8% при pH 7.53–7.77. Осаждение основной массы гидроксида алюминия начинается при более высоких значениях pH. При pH 3.37 количество взвешенных форм алюминия составляет 1.0%, увеличиваясь до 1.7% при pH 3.73, 3.4% при pH 4.17 и достигая 7.4% при pH 4.65. В слабощелочной среде с pH 7.53–7.77 практически весь

Таблица 6. Концентрации химических элементов в растворе $C_{i(\text{раств})}$, хемогенной взвеси $C_{i(\text{взв})}$ (мкг/л) и доли элементов во взвешенном состоянии $\alpha_{i(\text{взв})}$ (%) в опытах с высокими значениями рН

Элемент	Эксперимент											
	I' (рН 7.63)			II' (рН 7.53)			III' (рН 7.77)			IV' (рН 7.66)		
	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
Mn	1020	9.27	0.90	565	3.06	0.54	254	1.54	0.60	153	0.509	0.33
Fe	44.9	22100	98.3	22.20	11080	99.8	8.7	4320	99.8	4.4	2200	99.8
Co	2.80	0.24	7.89	1.46	0.057	3.76	0.66	0.030	4.35	0.35	0.015	4.11
Ni	6.51	1.63	20.0	5.39	0.617	10.3	3.22	0.269	7.72	2.68	0.099	3.58
Cu	6.79	9.39	58.0	5.66	5.32	48.4	5.23	2.84	35.2	5.16	1.60	23.7
Zn	72.7	131	64.3	66.3	89.8	57.5	46.9	65.1	58.1	34.0	54.6	61.6
Cd	2.20	0.059	2.60	1.21	0.029	2.34	0.63	0.014	2.17	0.46	0.0074	1.58
Pb	3.46	5.18	60.0	2.79	3.15	53.0	2.13	2.02	48.7	1.83	1.97	51.8
Tl	2.08	0.008	0.38	1.09	0.004	0.37	0.52	0.002	0.38	0.280	0.0008	0.28
Al	960	34500	97.3	357	17500	98.0	300	6660	95.7	230	3290	93.5
Ga	0.910	16.7	94.8	0.560	8.26	93.7	0.440	3.06	87.4	0.260	1.50	85.2
Y	0.036	1.71	97.9	0.026	0.850	97.0	0.018	0.353	95.1	0.017	0.200	92.2
La	0.050	1.74	97.2	0.013	0.844	98.5	0.008	0.347	97.7	0.004	0.171	97.7
Ce	0.019	1.71	98.9	0.004	0.846	99.5	0.002	0.344	99.4	0.002	0.180	98.9
Pr	0.033	1.71	98.1	0.003	0.850	99.6	0.003	0.345	99.1	0.002	0.172	98.9
Nd	0.030	1.74	98.3	0.003	0.854	99.6	0.002	0.343	99.4	0.001	0.174	99.4
Sm	0.033	1.76	98.2	0.004	0.862	99.5	0.002	0.350	99.4	0.001	0.176	99.4
Eu	0.045	1.73	97.5	0.002	0.856	99.8	0.002	0.344	99.4	0.001	0.172	99.4
Tb	0.034	1.76	98.1	0.001	0.872	99.9	Не опр.	0.353	~100	Не опр.	0.178	~100
Gd	0.032	1.78	98.2	0.007	0.880	99.2	Не опр.	0.357	~100	Не опр.	0.185	~100
Dy	0.034	1.76	98.1	0.001	0.888	99.9	Не опр.	0.354	~100	Не опр.	0.184	~100
Ho	0.034	1.79	98.1	0.001	0.874	99.9	Не опр.	0.359	~100	Не опр.	0.180	~100
Er	0.036	1.78	98.0	0.001	0.876	99.9	Не опр.	0.356	~100	Не опр.	0.180	~100
Tm	0.031	1.75	98.3	0.001	0.866	99.9	Не опр.	0.354	~100	Не опр.	0.176	~100
Yb	0.027	1.73	98.5	0.002	0.862	99.8	0.001	0.344	99.7	Не опр.	0.176	~100
Lu	0.034	1.75	98.1	0.001	0.874	99.9	Не опр.	0.351	~100	Не опр.	0.176	~100
V	0.61	1.84	75.1	0.64	0.94	59.5	0.73	0.36	33.0	0.75	0.19	20.2
As	0.38	1.82	82.7	0.42	0.76	64.4	0.24	0.36	60.0	0.33	0.11	25.0
Sb	1.13	0.95	45.7	0.82	0.42	33.9	0.49	0.16	22.6	0.34	0.067	16.5
U	0.229	1.72	88.2	0.175	0.812	82.3	0.160	0.236	59.6	0.089	0.098	52.4

алюминий (93.5–98.0%) находится в форме взвесей, причем их вклад незначительно снижается по мере увеличения степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой.

Считая, что хемогенная взвесь состоит из гидроксидов железа и алюминия, по данным о содержании взвешенных форм этих элементов можно рассчитать концентрации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ и определить их соотношение в зависимости от кислотно-щелочных условий водной среды и степени разбавления модельного раствора морской

водой. При низких значениях рН происходит осаждение гидроксида железа, содержащего небольшое количество гидроксида алюминия, вклад которого возрастает от 2.5% при рН 3.37 до 15.9% при рН 4.65. При рН 7.53–7.77 наблюдается полное осаждение гидроксидов железа и алюминия с постоянным массовым соотношением 30 к 70% (табл. 7).

Марганец. Во всем изученном диапазоне кислотности марганец почти полностью находится в растворенном состоянии. На долю взвешенных форм приходится 0.12% при рН 3.37 и всего 0.04–

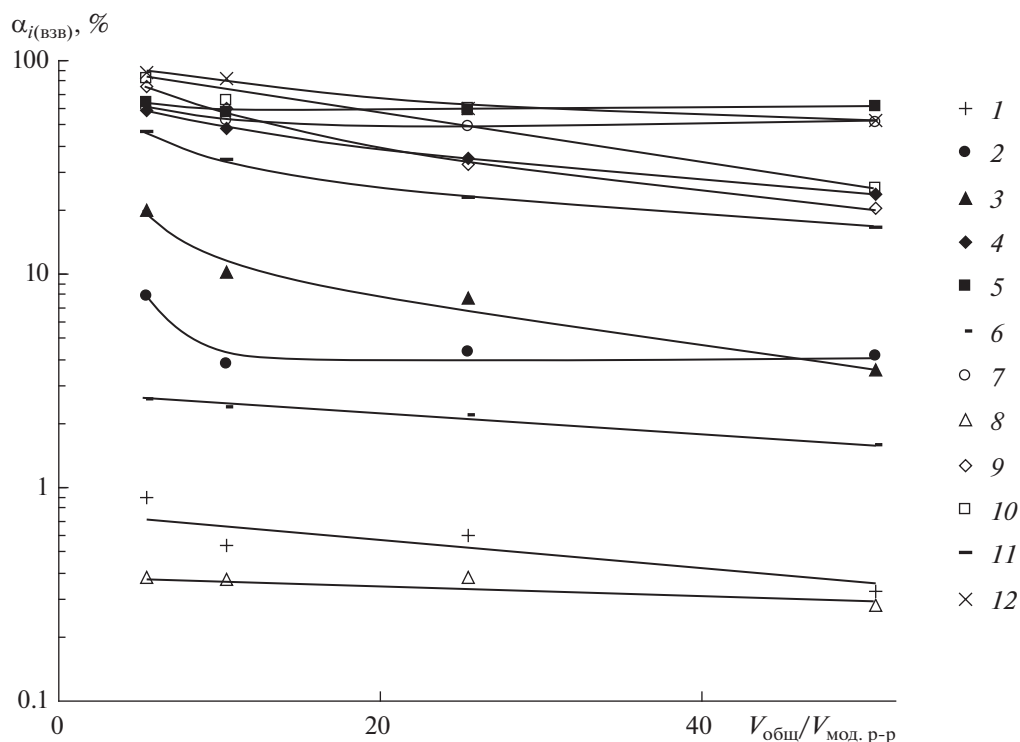


Рис. 1. Изменение долей химических элементов во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(\text{взв})}$) в опытах с высокими значениями pH в зависимости от степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой ($V_{\text{общ}}/V_{\text{мод. р-р}}$). *i*: 1 – Mn, 2 – Co, 3 – Ni, 4 – Cu, 5 – Zn, 6 – Cd, 7 – Pb, 8 – Tl, 9 – V, 10 – As, 11 – Sb, 12 – U.

0.06% при pH 3.73–4.65. В слабощелочной среде с pH 7.53–7.77, соответствующей области осаждения гидроксида алюминия, вклад взвешенных форм марганца незначительно возрастает, составляя 0.33–0.90%. При этом намечается тенденция к слабому снижению доли взвешенного марганца при увеличении степени разбавления модельного раствора морской водой.

Кобальт. Подобно марганцу, взвешенные формы кобальта имеют второстепенное значение. При pH 3.37–4.65 их доля составляет $0.49 \pm 0.06\%$; в об-

ласти полного осаждения гидроксида алюминия с pH 7.53–7.77 – увеличивается до $5.0 \pm 1.9\%$. В окислительной обстановке, особенно в щелочной среде, кобальт может находиться в трехвалентном состоянии, в котором он должен эффективно соосаждаться с гидроксидами железа и алюминия. Поскольку в экспериментах этого не наблюдается, можно утверждать, что на всех стадиях смешения модельного раствора с морской водой кобальт остается в двухвалентном состоянии.

Таблица 7. Зависимость компонентного состава хомогенной взвеси от величины pH смеси и степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой

Эксперимент	pH	Разбавление модельного раствора $V_{\text{общ}}/V_{\text{мод. р-р}}$	Доля от суммы гидроксидов, %	
			Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃
I	3.37	5.2	97.54	2.46
II	3.73	10.2	96.21	3.79
III	4.17	25.2	91.50	8.50
IV	4.65	50.2	84.06	15.94
I'	7.63	5.4	29.78	70.22
II'	7.53	10.4	29.54	70.46
III'	7.77	25.5	30.05	69.95
IV'	7.66	50.7	30.69	69.31

Никель. По сравнению с марганцем и кобальтом вклад взвешенных форм никеля во всем изученном диапазоне рН несколько выше. В кислой среде их доля уменьшается от 4.1% при рН 3.37 до 2.6–2.8% при рН 4.17–4.65. Это находится в противоречии с известным фактом увеличения эффективности соосаждения (и сорбции) тяжелых металлов с гидроксидом железа с возрастанием величины рН. Можно, однако, предположить, что в данном случае определяющую роль играет степень разбавления модельного раствора морской водой, увеличение которой приводит к снижению эффективности соосаждения в большей степени, чем противоположное влияние рН. Подтверждением этого предположения можно считать отчетливо проявляющееся снижение доли взвешенного никеля с 20.0 до 3.6% при увеличении степени разбавления модельного раствора морской водой от 1 : 5 до 1 : 50 в слабощелочной среде при незначительно изменяющейся величине рН 7.65 ± 0.10 .

Медь. В процессе смешения модельного раствора с морской водой поведение меди сходно с поведением никеля, хотя роль взвешенных форм меди существенно выше. В кислой области наблюдается плавное снижение доли взвешенной меди с увеличением степени разбавления модельного раствора и рН смеси: от 21.2% при разбавлении 1 : 5 и рН 3.37 до 4.8% при разбавлении 1 : 50 и рН 4.65. При рН 7.65 ± 0.10 доля взвешенной меди также плавно снижается с ростом степени разбавления модельного раствора: от 58.0% при разбавлении 1 : 5 до 23.7% при разбавлении 1 : 50.

Цинк. В области низких значений рН доли взвешенных форм цинка близко соответствуют таковым для меди, включая их явно выраженное снижение от 20.0 до 6.5% по мере увеличения степени разбавления модельного раствора. Однако в слабощелочной среде при рН 7.65 ± 0.10 доля взвешенных форм цинка, в отличие от меди, не зависит от степени разбавления модельного раствора и составляет $60.3 \pm 3.1\%$.

Кадмий. По химическим и геохимическим свойствам кадмий является близким аналогом цинка, однако по результатам проведенных экспериментов соотношение взвешенных и растворенных форм этих элементов сильно различается: вклад взвешенных форм кадмия не превышает 0.3% при рН 3.37–4.65 и 1.6–2.6% при рН 7.65 ± 0.10 . Наиболее вероятная причина указанных различий связана с существенно большим ионным радиусом кадмия (0.99 \AA) по сравнению с таковым для цинка (0.83 \AA), что осложняет его изоморфное вхождение в свежесоздаваемые гидроксиды алюминия и железа(III) с ионными радиусами катионов соответственно 0.57 и 0.67 \AA .

Свинец. В кислой среде при рН 3.37–4.65 взвешенные формы свинца составляют $9.3 \pm 1.6\%$ об-

щего содержания, тогда как в щелочной среде при рН 7.65 ± 0.10 вклад его взвешенных форм возрастает до $53.4 \pm 4.8\%$, не показывая явной зависимости от степени разбавления модельного раствора.

Таллий. Во всех проведенных экспериментах доля взвешенных форм таллия была незначительной и не превышала 0.4%. В зоне гипергенеза таллий может находиться в одно- и трехвалентном состояниях. Одновалентный таллий подобен щелочным элементам и устойчив в водных растворах. Трехвалентный таллий, устойчивый в сильно окислительной среде, входит в группу элементов-гидролизатов, которые эффективно сорбируются и соосаждаются с гидроксидами железа и алюминия. В модельном растворе таллий первоначально находился в одновалентном состоянии, и чрезвычайно слабо выраженный процесс перехода из раствора во взвешенные формы свидетельствует о постоянстве его валентности.

Галлий. Галлий – близкий химический и геохимический аналог алюминия, однако результаты экспериментального моделирования взаимодействия модельного раствора “р. Юрьева” с морской водой показывают резкие различия в поведении этих элементов. Если содержание взвешенного алюминия в кислой среде возрастает от 1.0% при рН 3.37 до 7.4% при рН 4.65, то доля взвешенного галлия во всем указанном диапазоне рН составляет $94.6 \pm 2.3\%$, свидетельствуя о высокой эффективности его соосаждения с гидроксидом железа. При рН 7.65 ± 0.10 наблюдается слабо выраженное снижение доли взвешенных форм галлия с 94.8 до 85.2% при увеличении степени разбавления модельного раствора от 1 : 5 до 1 : 50.

Иттрий и редкоземельные элементы. В экспериментах с кислой реакцией среды, когда происходит осаждение гидроксида железа, во взвешенной форме находится лишь небольшая часть (0.8–2.8%) иттрия и редкоземельных элементов. После осаждения гидроксида алюминия при рН 7.65 ± 0.10 в растворе остается менее 1–3% исходного содержания редкоземельных элементов и 3–8% иттрия. Таким образом, фазой-коллектором этих элементов служит гидроксид алюминия, тогда как с гидроксидом железа они соосаждаются в незначительных количествах.

Ванадий, мышьяк, сурьма. Элементы этой группы мигрируют в природных водах преимущественно в форме оксианионов и способны эффективно сорбироваться и соосаждаться с гидроксидами алюминия и, особенно, железа. На начальном этапе нейтрализации для ванадия и мышьяка наблюдается снижение вклада взвешенных форм соответственно с 79.2 и 83.6% при рН 3.37 и разбавлении кислого модельного раствора 1 : 5 до 16.5 и 34.9% при рН 4.65 и разбавлении 1 : 50. В слабощелочной среде при рН 7.65 ± 0.10 ,

когда осаждение гидроксидов железа и алюминия практически полностью завершено, доли взвешенных форм ванадия и мышьяка также значительно снижаются при увеличении степени разбавления модельного раствора морской водой: соответственно с 75.1 до 20.2% и с 82.7 до 25.0%. Для сурьмы эффект разбавления проявляется только в слабощелочной среде и в меньшей степени (доля взвешенных форм снижается с 45.7 до 16.5%), тогда как в кислой области при pH 3.73 отмечался максимум взвешенных форм (43.1%), а при pH 3.37 и 4.17–4.65 доли взвешенных форм составляли соответственно 28.0 и 17.2–30.6%. Наличие максимума иммобилизации сурьмы в слабокислой среде ранее было обнаружено с помощью радиоактивных индикаторов (Фазлуллин и др., 1992).

Уран. В кислой среде доля урана во взвеси незначительна и увеличивается от 0.76% при pH 3.37 и разбавлении модельного раствора 1 : 5 до 5.0% при pH 4.65 и разбавлении 1 : 50. В слабощелочных условиях при pH 7.65 ± 0.10 более половины урана переходит во взвешенные формы, вклад которых снижается с увеличением относительного количества морской воды в смеси: с 88.2 до 52.4% при возрастании объемного отношения модельного раствора и морской воды от 1 : 5 до 1 : 50.

Наиболее интересным результатом проведенных экспериментов является зависимость доли взвешенных форм от соотношения объемов модельного раствора “р. Юрьева” и морской воды, которая соответствует увеличению массового отношения раствор/осадок гидроксидов. Эта зависимость характерна для многих (но не для всех) элементов и может быть обусловлена двумя факторами. Во-первых, при увеличении массового отношения раствор/осадок может происходить частичное растворение твердой фазы гидроксидов, сопровождающееся переходом в раствор соосажденных (сорбированных) микроэлементов. Частичное растворение гидроксида железа, обладающего чрезвычайно низкой растворимостью в морской воде и водных растворах с нейтральной или слабощелочной реакцией, не должно играть сколько-нибудь значимую роль (Vugne, Kester, 1976; Zafiriou, True, 1980). Однако этот процесс может быть замечен для гидроксида алюминия, растворимость которого намного выше: 0.1–0.2 мг Al/л (Савенко, Савенко, 2011). Если бы частичное растворение гидроксидов железа и алюминия имело существенное значение, оно должно было бы отражаться на поведении всех элементов, чего в действительности не наблюдается. Во-вторых, в случае, когда концентрации растворенных элементов в морской воде намного ниже их содержания в растворе после нейтрализации, увеличение доли морской воды в смеси может сопровождаться смещением сорбционно-десорбционных равновесий и переходом части адсорбированных эле-

ментов в раствор. Подчеркнем, что этот механизм реализуется только в отношении адсорбированных форм и не затрагивает соосажденные элементы, находящиеся в составе изоморфных примесей. Разное соотношение адсорбированных и изоморфных форм нахождения микроэлементов в гидроксидах железа и алюминия, по-видимому, служит причиной того, что эффект разбавления проявляется для различных элементов в неодинаковой степени.

В заключение сравним результаты экспериментов с данными природных наблюдений по составу взвешенного вещества из зон смешения кислых вулканических и морских вод. Как отмечал К.К. Зеленов (1972), поскольку перед химическим анализом образцы взвесей из зон смешения не промывали дистиллированной водой, они содержали значительные количества морских солей. Поэтому для корректного сравнения данных экспериментов и наблюдений целесообразно использовать не абсолютные, а относительные концентрации элементов, например, отношение i/Fe .

В связи с сильной временной изменчивостью химического состава вод р. Юрьева (Фазлуллин, 1999а) для верификации экспериментальных данных лучше всего подходит работа А.З. Миклишанского с соавторами (1989), содержащая результаты синхронных измерений концентраций железа и микроэлементов в воде из устья этой реки и взвесях из зон осаждения гидроксидов железа и алюминия. В табл. 8 приведены отношения i/Fe во взвесях из зоны осаждения только гидроксида железа (pH 3.86) и зоны полного осаждения гидроксидов железа и алюминия (pH 6.32). В этой же таблице для сравнения даны значения отношений i/Fe в хемогенной взвеси, рассчитанные по экспериментальным данным с поправкой на различие концентраций растворенных элементов в воде р. Юрьева и модельном растворе:

$$(i/Fe)_{\text{расч}} = K_i(i/Fe)_{\text{эксп}}, \quad (2)$$

где $(i/Fe)_{\text{расч}}$ и $(i/Fe)_{\text{эксп}}$ – рассчитанные и полученные в эксперименте отношения i/Fe в осадке гидроксидов; $K_i = \frac{(i/Fe)_R}{(i/Fe)_{MS}}$ – поправочный коэффициент, $(i/Fe)_R$ и $(i/Fe)_{MS}$ – отношения i/Fe в воде р. Юрьева и модельном растворе.

Сравнение отношений i/Fe в морских взвесях из зон осаждения гидроксидов железа и алюминия показывает хорошую согласованность с результатами экспериментов при pH 3.76 ± 0.40 и 7.65 ± 0.10 для меди, галлия, редкоземельных элементов и сурьмы. В пределах порядка величины экспериментальные оценки отношений i/Fe и данные природных наблюдений согласуются по марганцу, кобальту, мышьяку и цинку, причем в отличие от первых трех элементов эксперимен-

Таблица 8. Сравнение наблюдаемых (Миклишанский и др., 1989) и экспериментальных значений отношений i/Fe во взвесах из зон нейтрализации вод р. Юрьева

Отношение (i/Fe) × 10 ⁴	Натурные наблюдения		K_i^*	Эксперимент	
	pH 3.86	pH 6.32		pH 3.76 ± 0.40	pH 7.65 ± 0.10
Mn/Fe	0.098	1.5	0.047	0.011–0.030	0.11–0.20
Co/Fe	0.019	0.14	0.16	0.0010–0.0014	0.0082–0.017
Cu/Fe	0.098	1.5	0.11	0.16–0.17	0.47–0.80
Zn/Fe	1.1	3.4	0.49	9.7–14.1	29–122
Ga/Fe	2.5	2.9	0.23	1.7–2.0	1.6–1.7
La/Fe	0.016	2.1	2.26	0.018–0.028	1.7–1.8
Ce/Fe	0.031	8.3	5.23	0.074–0.11	4.0–4.3
Pr/Fe	0.00043	0.65	0.56	0.0068–0.013	0.43–0.45
Sm/Fe	0.0038	0.90	0.46	0.0074–0.14	0.36–0.37
Eu/Fe	0.0010	0.16	0.16	0.0019–0.0036	0.12–0.13
Tb/Fe	–	0.16	0.084	0.0009–0.0013	0.066–0.069
Dy/Fe	0.0051	0.66	0.90	0.011–0.014	0.72–0.75
Er/Fe	0.0037	0.64	0.29	0.0041–0.0048	0.23–0.24
Yb/Fe	0.0038	0.53	0.30	0.0048–0.0060	0.23–0.24
Lu/Fe	–	0.10	0.054	0.0009–0.0011	0.043–0.044
As/Fe	64	61	10.5	8.4–9.8	5.3–8.7
Sb/Fe	0.056	–	0.032	0.0093–0.015	0.010–0.014
U/Fe	0.64	7.7	0.22	0.0017–0.0039	0.10–0.17

* Для расчетов K_i использовали средние концентрации растворенных форм микроэлементов в водах р. Юрьева по данным А.З. Миклишанского и др. (1989).

тальные определения отношения Zn/Fe превышают таковые для морской взвеси из зон нейтрализации. Учитывая значительную временную изменчивость химического состава вод р. Юрьева и наличие в природных условиях дополнительных факторов (присутствие взвешенных веществ терригенного и биогенного происхождения, протекание микробиологических процессов и др.), такие расхождения можно признать вполне приемлемыми. Различия экспериментальных и наблюдаемых отношений i/Fe более чем на порядок величины отмечаются только для урана и составляют 160–380 раз в зоне осаждения гидроксида железа и 45–77 раз в области полного осаждения гидроксидов железа и алюминия. Наиболее вероятное объяснение столь больших расхождений состоит, по видимому, в том, что присутствующее в кислых водах р. Юрьева растворенное двухвалентное железо (Борисенков, 1967) обеспечивает четырехвалентное состояние урана, в котором он эффективно соосаждается с гидроксидом железа (III), тогда как в условиях экспериментов уран находился в существенно менее сорбционно активном шестивалентном состоянии.

В работе (Фазлуллин, Савенко, 1992) определено содержание железа, марганца, никеля, меди и цинка во взвешенном веществе из зоны смешения

кислых вод р. Юрьева с морской водой в трех диапазонах кислотности: при pH 2.9–5.5, 5.5–7.4 и >8.0. В первом диапазоне кислотности 9 из 10 проб располагались в области осаждения гидроксида железа с минимальной примесью (≤10%) гидроксида алюминия (pH 2.9–4.2) и только в одной пробе с pH 5.2 вместе с гидроксидом железа осаждалась основная масса гидроксида алюминия. Второй диапазон кислотности соответствовал почти эквивалентной нейтрализации кислых вод р. Юрьева щелочным резервом морской воды и практически полному осаждению гидроксидов железа и алюминия. Область максимальных значений pH, помимо полного осаждения гидроксидов железа и алюминия, характеризовалась присутствием большого избытка неконтаминированной морской воды, из которой гидроксиды железа и алюминия могут сорбционным путем извлекать растворенные формы тяжелых металлов и других редких элементов. Кроме того, в этой зоне должна резко возрастет роль обычной океанской взвеси с химическим составом, который существенно отличается от состава хемогенной взвеси, образующейся в зоне смешения кислых вулканических водотоков и морской воды (Савенко, 1988).

Таблица 9. Сравнение наблюдаемых (Фазлуллин, Савенко, 1992) и экспериментальных значений отношений i/Fe во взвесах из зон нейтрализации вод р. Юрьева

Отношение (i/Fe) $\times 10^4$	Натурные наблюдения			K_i^*	Эксперимент**		Взвесь океана (Савенко, 1988)
	pH <5.5	pH 5.5–7.4	pH >8.0		pH 3.37–4.65	pH 7.53–7.77	
Mn/Fe	4.1	8.4	145	0.93	0.36 (0.21–0.60)	3.0 (2.1–3.9)	250
Ni/Fe	3.5	14	34	0.90	0.21 (0.15–0.31)	0.53 (0.41–0.67)	88
Cu/Fe	2.0	4.1	35	0.30	0.45 (0.42–0.51)	1.7 (1.3–2.2)	375
Zn/Fe	5.1	44	227	0.51	12.6 (10.0–14.7)	69 (30–127)	750

* Для расчетов K_i использовали средние концентрации растворенных форм микроэлементов в водах р. Юрьева по данным С.М. Фазлуллина (1999а); ** среднее и диапазон отношений i/Fe (в скобках).

В табл. 9 приведено сопоставление отношений Mn/Fe, Ni/Fe, Cu/Fe и Zn/Fe во взвесах из зон нейтрализации и в осадках гидроксидов, полученных в экспериментах при pH 3.37–4.65 (преимущественное осаждение гидроксида железа) и при pH 7.53–7.77 (полное осаждение гидроксидов железа и алюминия). Для указанных диапазонов кислотности величины отношений Cu/Fe и Zn/Fe по данным натурных наблюдений и экспериментов хорошо согласуются между собой. В зоне преимущественного осаждения гидроксида железа отношение Mn/Fe в природных взвесах превышает экспериментальное отношение немногим более чем в 10 раз, тогда как в области полной нейтрализации отношение Mn/Fe различается несущественно, составляя соответственно 8.4×10^{-4} и 3.0×10^{-4} . Отношение Ni/Fe в природных взвесах больше экспериментальных значений в 17 раз в зоне преимущественного осаждения гидроксида железа и в 26 раз в области полной нейтрализации. Однако трудно сказать, насколько репрезентативны исходные данные, поскольку расчетные оценки базируются на одном единственном определении концентрации никеля в воде р. Юрьева (Фазлуллин, 1999а).

Для третьей зоны нейтрализации с pH > 8.0, в которой преобладает неконтаминированная морская вода, отношения Mn/Fe, Ni/Fe, Cu/Fe и Zn/Fe больше характерных для взвесей из первой и второй зон нейтрализации и приближаются к таковым для взвеси открытого океана (Савенко, 1988). Именно доминирование “нормальной” океанской взвеси, по-видимому, служит главной причиной значительных расхождений экспериментальных и наблюдаемых величин отношений i/Fe в этой зоне. Роль указанного фактора должна снижаться по мере увеличения доли кислой речной воды, т.е. в более кислых водах зон смешения, что, в целом, подтверждается сближением в них экспериментальных и наблюдаемых значений нормированных по железу концентраций металлов.

Таким образом, несмотря на ограниченность фактического материала, прежде всего по содер-

жанию растворенных форм микроэлементов в водах р. Юрьева, и неопределенность, связанную с действием в природных условиях ряда побочных факторов, можно утверждать, что, за исключением урана, результаты натурных наблюдений принципиально не противоречат данным экспериментального моделирования. Значительные расхождения по урану, вероятнее всего, связаны с разными формами нахождения этого элемента в кислых вулканических водах и модельном растворе, использованном в экспериментах.

ВЫВОДЫ

1. В процессе нейтрализации кислых вулканических вод щелочным резервом морской воды, сопровождающемся последовательным осаждением гидроксидов железа и алюминия, происходит фазовое фракционирование микроэлементов, связанное с их преимущественным вхождением в состав одного из гидроксидов.

2. Наиболее резко фазовое фракционирование проявляется для галлия, с одной стороны, а также для иттрия и редкоземельных элементов, с другой: 92–97% галлия соосаждается с гидроксидом железа, а 92–100% иттрия и редкоземельных элементов – с гидроксидом алюминия. Уран в незначительной степени (<1–5%) соосаждается с гидроксидом железа, тогда как в области осаждения гидроксида алюминия доля его взвешенных форм возрастает до 52–88%. Для никеля характерно сходное распределение, отличающееся меньшей долей (3.6–20%) взвешенных форм в области осаждения гидроксида алюминия. Крайне слабо фазовое фракционирование выражено для марганца, кобальта, кадмия и таллия, вклад взвешенных форм которых не превышает 8% во всем изученном диапазоне кислотности (pH 3.37–7.77), а также для ванадия, мышьяка и сурьмы. Промежуточное поведение показывают медь, цинк и свинец, для которых на долю взвешенных форм в зонах осаждения гидроксидов железа и алюминия приходится соответственно 5–21 и 24–64%.

3. Степень соосаждения микроэлементов, помимо величины рН, зависит от относительной доли объема морской воды, при увеличении которой происходит смещение адсорбционных равновесий и изменение эффективности соосаждения. При рН 7.65 ± 0.10 увеличение степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой от 1 : 5 до 1 : 50 для большинства микроэлементов приводит к снижению доли взвешенных форм: в 5.6 раза для никеля, в 2.4–3.7 раза для марганца, меди, ванадия, мышьяка и сурьмы, в 1.6–2.0 раза для кобальта, кадмия и урана, в 1.2–1.4 раза для свинца и таллия. Для цинка, галлия, иттрия и редкоземельных элементов влияние степени разбавления на долю взвешенных форм практически отсутствует, составляя не более 10%.

4. За исключением урана, результаты натуральных наблюдений принципиально не противоречат данным экспериментального моделирования. Значительные расхождения по урану, вероятнее всего, связаны с разными формами нахождения этого элемента в кислых вулканических водах и модельном растворе, использованном в экспериментах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20–05–00802).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисенков В.И. (1967) Некоторые условия миграции алюминия, железа и титана в поствулканическом гидротермальном процессе. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 67–75.

Зеленов К.К. (1958) О выносе растворенного железа в Охотское море гидротермами вулкана Эбеко (о. Парамушир). *ДАН СССР*. 120(5), 1089–1092.

Зеленов К.К. (1972) *Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ*. М.: Наука, 214 с.

Миклишанский А.З., Колотов В.П., Яковлев Ю.В. (1989) Нейтронно-активационный анализ геотермальных вод и продуктов их взаимодействия с морскими водами. *Геохимия*. (1), 142–147.

Набоко С.И., Филькова Е.М. (1966) Осадки из кислых вулканических вод и химическая дифференциация. *Бюл. вулканол. станции СО АН СССР*. (42), 33–41.

Никитина Л.П. (1978) *Миграция металлов с активных вулканов в бассейны седиментации*. М.: Наука, 80 с.

Савенко А.В., Савенко В.С. (2011) Растворимость гидроксида алюминия и формы нахождения растворенного алюминия в морской воде. *Океанология*. 51(2), 242–245.

Савенко В.С. (1988) Элементарный химический состав океанского планктона. *Геохимия*. (8), 1084–1089.

Фазлуллин С.М. (1999а) Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): условия поступления и выноса химических элементов в бассейн реки. *Вулканология и сейсмология*. (1), 54–67.

Фазлуллин С.М. (1999б) Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): зона смешения кислых речных и морских вод. *Вулканология и сейсмология*. (2), 45–57.

Фазлуллин С.М., Савенко В.С. (1992) Геохимические особенности зоны смешения кислых вулканических и морских вод. *Океанология*. 32(2), 246–252.

Фазлуллин С.М., Савенко В.С., Вирцавс М.В. (1992) Экспериментальное моделирование поведения тяжелых металлов в зоне смешения кислых вулканических и морских вод с помощью радиоактивных индикаторов. *Радиохимия*. (1), 197–201.

Шулькин В.М. (1995) Влияние гидротерм на седиментационное удаление металлов в прибрежных водах. *Океанология*. 35(3), 405–410.

Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б. (1992а) Влияние современной гидротермальной деятельности на распределение металлов в водах бухты Матупи (Папуа – Новая Гвинея). *Геохимия*. (3), 389–399.

Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б. (1992б) Влияние современной гидротермальной деятельности на содержание металлов в донных осадках бухты Матупи (о. Новая Британия, Папуа – Новая Гвинея). *Литология и полезные ископаемые*. (2), 3–23.

Byrne R.H., Kester D.R. (1976) Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. *Marine Chem.* 4(3), 255–274.

Zafiriou C., True M.B. (1980) Interconversion of iron (III) hydroxy complex in seawater. *Marine Chem.* 8(4), 281–288.

МИГРАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

© 2021 г. М. М. Базова^а, *, Т. И. Моисеенко^а, **

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

*e-mail: mm.bazova@yandex.ru

**e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 14.11.2020 г.

Рассмотрены особенности распределения и миграции элементов в природных водах северо-запада России в зависимости от геохимических особенностей водосборов и антропогенного загрязнения. Воды малых озер преимущественного атмосферного питания отражают атмосферные выпадения металлов на водосборы. Общей чертой микроэлементного состава вод северо-запада России являются повышенные содержания Cu, Ni, Cd, Mo, Sb, Pb, V, обусловленные геологическими особенностями водосборов и дымовыми выбросами горно-металлургических предприятий. Было показано, что в водах озер Кольского Севера высокое обогащение вод Cd, V, Ni связано с последствиями выбросов предприятий цветной металлургии. В водах озер Республики Карелия антропогенное обогащение вод Cu, Ni, Mn, Zn, Pb, As связано с последствиями выбросов ГОК “Карельский Ока-тыш”. В воде озер, расположенных в юго-западной части Архангельской области значительное обогащение вод Mn, As, V связано с геохимическими особенностями водосборов. Факторами, определяющими миграционную активность элементов, являются геохимические и ландшафтные условия водосборов, локальные выбросы горнометаллургических и горно-обогатительных комбинатов, а также последствия добычи руд.

Ключевые слова: озера, аэротехногенное загрязнение, руды, микроэлементы, факторный анализ, коэффициент обогащения

DOI: 10.31857/S0016752521100022

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения природных вод тяжелыми металлами актуальна в современных условиях интенсивных антропогенных нагрузок. Металлы попадают в атмосферу и водные объекты в результате природных и антропогенных процессов, протекающих как на поверхности Земли, так и в ее недрах. Изменение природных условий, таких как химическое выветривание и эрозия, являются основными источниками попадания тяжелых металлов в окружающую среду. Поступление элементов в окружающую среду в районах функционирования горнопромышленных предприятий представляет собой потенциальную экологическую опасность во всем мире (Lee, 2003; Navarro et al. 2004; Sun et al., 2006; Moreno et al., 2007; Chopin, Alloway, 2007; Moiseenko, 2017). Последствия для окружающей среды, связанные с деятельностью таких предприятий актуальны для промышленных центров Европейского Севера России, где техногенные воздействия проявляются в большей мере вследствие загрязнения вод су-

ши химическими элементами и их ассоциациями (Евсеев, Красовская, 1996; Российская Арктика, 1996; Гордеев и др., 2011; Krasovskaya et al., 2009). Источниками загрязнения могут быть рудные залежи и первичные ореолы рассеяния рудных и сопутствующих элементов. Загрязнение природных вод токсичными элементами представляет угрозу здоровью населения и является неотъемлемой частью геохимического цикла металлов, происходящего на водосборе и в водоеме (Перельман, 1989; Никаноров, Жулидов, 1991; Глазовская, 1998; Moiseenko et al., 2019). В районах Северо-запада Европейской территории России (ЕТР) актуальным является исследование загрязнения природных вод тяжелыми металлами.

Целью работы было исследовать особенности распределения и миграционную активность элементов в озерах Северо-запада ЕТР в зависимости от геохимических особенностей региона и антропогенного загрязнения; выявить вклад антропогенных источников рассеивания в геохимию природных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика районов исследования

Исследованные озера Кольского Севера приурочены к районам распространения магматических и метаморфических пород Балтийского щита, которые охватывают тундровый и таежный регионы. В исследования включались озера, не подверженные каким-либо прямым источникам загрязнения, площадь водного зеркала которых не более 20 км². Чтобы свести к минимуму влияние межгодовых и сезонных вариаций, отбор проб проводился в сжатый временной интервал позднего осеннего охлаждения, когда вегетационные процессы незначительны, устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация. В исследования не включались озера, в которые осуществлялось непосредственное поступление сточных вод (Henriksen et al., 1998; Moiseenko et al., 2013).

На рис. 1 представлена карта-схема исследованных озер и полезные ископаемые, которые характерны для выделенных субрегионов. Нами выделено 8 субрегионов. На территории рассматриваемых субрегионов можно выделить наиболее крупные города, в которых расположены промышленные предприятия, а также месторождения полезных ископаемых (Пожиленко и др., 2002; Голубев и др., 2011; Щипцов, Иващенко 2018; Щипцов, 2018):

I. пгт. Никель, г. Заполярный (ОАО “ГМК Печенганикель”) – добыча и переработка медно-никелевых руд

II. г. Мончегорск (ОАО ГМК “Североникель”) – выплавка медно-никелевых руд, г. Оленегорск (ОАО “Олкон”) – добыча и переработка железных руд.

III. Промышленные предприятия отсутствуют.

IV. г. Кировск (АО “Апатиты”) – добыча и переработка апатит-нефелиновых руд.

V. г. Костомукша (ГОК “Карельский Окатыш”) – добыча и переработка железных руд, пгт. Надвоицы (ОАО “НАЗ”) – добыча алюминиевых руд. Исследованные озера расположены в 3 зонах: в 5-ти км от горно-обогатительного комбината “Карельский Окатыш”, где основными загрязнителями являются Fe, Ni, Cr, Mn, Pb, Sb, Zn, Cu, As, Co; от 5 до 30 км от предприятия – в зоне умеренного загрязнения; более 30 км – в зоне низкого загрязнения. Также на территории субрегиона есть молибденовая формация, характеризующаяся повышенными содержаниями As, Pb, Sn, Ag, Bi, F, Mo.

VI. В районе г. Питкяранта расположены месторождения и рудопроявления Au, Cu, Sn, U, Li, Fe, полиметаллы.

VII. В районе гг. Медвежьегорск, Пудож расположены месторождения и рудопроявления Cr, Fe, U, Cu, Ni.

VIII. Промышленные предприятия отсутствуют; в 150 км от исследованных озер расположен ОАО “Североонежский бокситовый рудник”, в процессе разработки которого извлекаются такие элементы как Al, Fe, Ga, Ti, Cr, V.

Базы данных и аналитическая программа

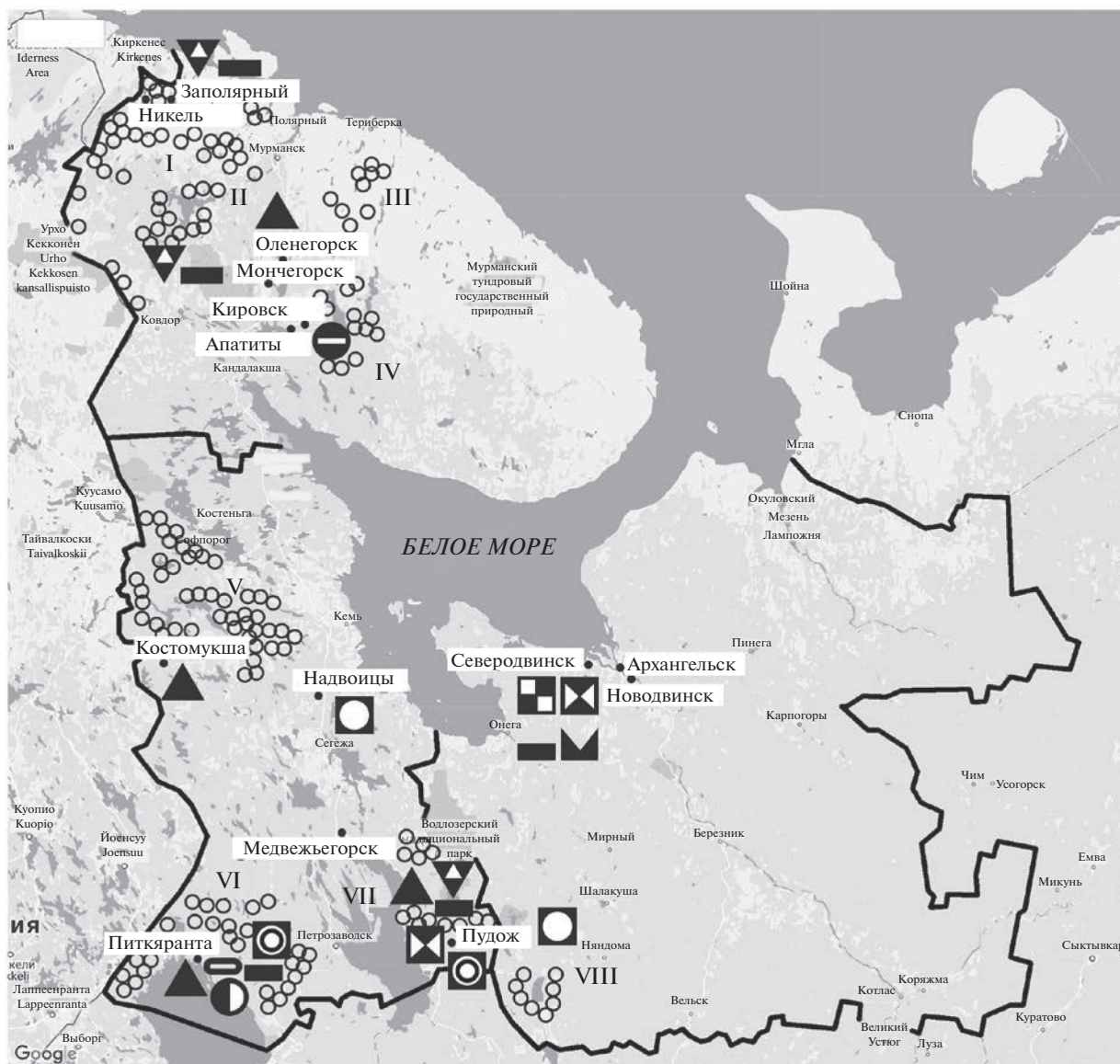
Исходными материалами послужила гидрохимическая база данных по водным объектам Кольского Севера, Республики Карелия, Архангельской области. Исследованные озера Кольского Севера расположены в северо-западной ($n = 29$), западной ($n = 15$), северо-восточной ($n = 9$), центральной ($n = 12$) частях региона. Большая часть озер Республики Карелия ($n = 48$) сосредоточена в северо-западной, 26 озер – в юго-западной, 13 озер – в юго-восточных частях региона. Озера Архангельской области ($n = 8$) расположены в юго-западной части на значительном удалении от антропогенных источников загрязнения (более 100 км), поэтому они могут считаться условно-фоновыми. Всего было исследовано 160 озер. Результаты были получены в 2005 г. с использованием измерительной техники ICP-MS (Моисеенко, Гашкина, 2010). Материалы, предоставленные для анализа и обобщения, выполняли по единым методикам в соответствии с соблюдением методов и рекомендаций программы ICP – Water (Standard Methods, 1992; Mosello, Bianchi, 1996; ICP-Water report, 2007) в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН).

Аналитическая программа работ включала в себя определение pH, электропроводности (χ), катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), щелочности (Alk), SO_4^{2-} , Cl^- , цветности (Цв), содержания растворенного органического вещества (РОВ), характеристик водосборного бассейна (fB – коэффициент заболоченности, fл – коэффициент залесенности).

Концентрации техногенных сульфатов в воде ($\text{SO}_{4\text{техн}}^{2-}$) являются информативным показателем нагрузки кислотообразующих веществ на водные системы. Можно выделить поступление техногенных сульфатов за счет аэротехногенных потоков от сульфатов, поступающих с морскими аэрозолями (SO_4^{2-*}) и за счет природного химического выщелачивания (SO_4^{2-}):

$$\text{SO}_{4\text{техн}}^{2-} = \text{SO}_4^{2-*} - \text{SO}_4^{2-} \text{ (Henriksen et al., 1992).}$$

Для определения доли SO_4^{2-*} в анионном составе вод общее содержание сульфатов в воде корректировалось на устранение сульфатов, поступающих в водные системы за счет морских аэрозолей по их соотношению к хлору в морской



○ Исследованные озера

Руды:

- | | | |
|-------------|---------------|-----------------------|
| ⊠ Хромовые | ⊠ Ванадиевые | ⊠ Марганцевые |
| ⊠ Никелевые | ⊠ Алюминиевые | ⊠ Железные |
| ⊠ Оловянные | ⊠ Медные | ⊠ Апатито-нефелиновые |
| ⊠ Золото | ⊠ Урановые | |

I–VIII – субрегионы

Рис. 1. Карта-схема исследованных озер северо-запада ЕТР, показаны субрегионы и месторождения. I–VIII – субрегионы.

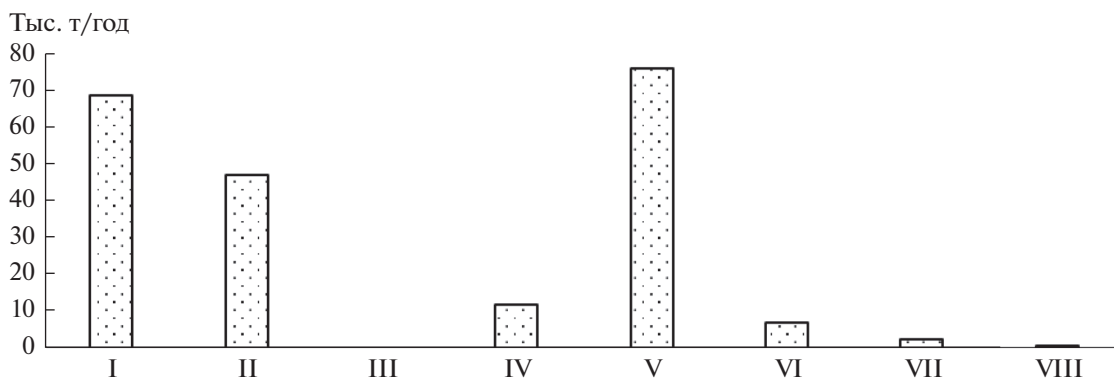


Рис. 2. Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных источников по субрегионам Северо-запада ЕТР (тыс. т/год), 2018 г.

воде по уравнению (Henriksen et al., 1992): $SO_4^{2-*} = SO_4^{2-} - 0.103[Cl^-]$. В природной среде поступление сульфатов пропорционально потоку катионов с водосбора: $SO_4^{2-} = 15 + 0.16 \times [BC^*]_t$ (Henriksen et al., 1992). Коэффициенты получены в рамках проекта “Survey lakes” и сопоставимы для исследованного Северо-западного региона России (Моисеенко и др., 2017).

Концентрации микроэлементов определялись методом индуктивно связанной плазмы на масс-спектрофотометре Plasma Quad-3 фирмы Fusions Instruments Elemental Analysis (производство Великобритании) в лицензированной лаборатории Санкт-Петербурга. Для анализа микроэлементного состава вод, дискриминантного анализа и фактора обогащения были выбраны 13 наиболее опасных элементов – Ni, Cu, Pb, Cd, V, Mo, Sb, Cr, Sn, Mn, U, Zn, As.

Для исследования особенностей распределения и миграции элементов был проведен дискриминантный анализ с использованием стандартного пакета программного обеспечения Statistica 10. В обработку были включены данные по основным водным показателям (рН, χ , Σ кат, Са, Mg, Na, К, Alk, $SO_{4\text{техн}}$, Cl, POB), характеристикам водосборного бассейна (фБ, фл). В анализ были включены данные по 106 озерам из 160 и 7 элементам (Cu, Ni, Zn, Mn, As, Mo, V), которые наиболее значимы и имели вариабельность в исследуемых регионах. Данные по 54 озерам и 6 элементам не были включены в анализ вследствие некорректного проведения дискриминантного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природные условия формирования геохимии природных вод и антропогенная нагрузка

Значимую роль в процессах поступления тяжелых металлов в водные объекты кроме геохи-

мических особенностей региона играют природные условия и уровень аэротехногенного загрязнения. Именно озера отражают особенности окружающего ландшафта и соответственно процессы, происходящие в озерах, определяются природными особенностями этого ландшафта. Геологическая структура Кольского региона достаточно разнообразна, что определяет высокую вариабельность химического состава вод (Ресурсы, 1970). Химический состав поверхностных вод Карелии формируется в условиях труднорастворимых коренных пород Балтийского кристаллического щита, хорошо промытых четвертичных отложений и высокой заболоченности. В геологическом отношении территория Архангельской области неоднородна. Большая часть территории расположена в пределах Восточно-Европейской равнины на Русской плите с мощным осадочным чехлом между Балтийским и Канино-Тиманским щитами. Гидрографическая сеть Архангельской области сформировалась под воздействием таких факторов как геологическое строение, рельеф, климатические и почвенные особенности. Гидрологические особенности малых озер определяются, прежде всего, тем, что их питание преимущественно осуществляется за счет атмосферных выпадений. Объемы техногенных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу представлены на рис. 2.

По выбросам загрязняющих веществ в атмосферу среди рассматриваемых районов выделяется V субрегион (75.864 тыс. т/год), на территории которого функционирует ГОК “Карельский Окамыш” (Государственный доклад... Республики Карелия, 2018). Высокие выбросы характеризуют также I и II субрегионы, на территории которых расположены комбинаты “Печенганикель” (68.44 тыс. т/год) и “Североникель” (46.8 тыс. т/год) (Государственный доклад... Мурманской области, 2018). На остальных территориях выбросы загрязняющих веществ значительно ниже (Доклад, 2018).

Таблица 1. Ландшафтные и геохимические характеристики выделенных субрегионов

Субрегион	Количество озер	Ландшафтные параметры	Тип пород	Рудопроявления	Техногенная нагрузка
Кольский Север					
I	29	Залесенность 63%, заболоченность 19%	Биотитовые гнейсы	Медно-никелевые месторождения, основные компоненты добываемых руд Ni, Cu, Co, S	Комбинат “Печенганикель”
II	15	Залесенность 70%, заболоченность 13%	Гранулиты	Добыча Cu, Ni, V, Ti, Mn, C, Au; выплавка Cu, Ni, Co	АО “Олкон”; комбинат “Североникель”
III	9	Залесенность 7%, заболоченность 7%	Гранодиориты	Проявления Cu, Pb, Ag, не имеют практического использования	–
IV	12	Залесенность 57%, заболоченность 11%	Нефелиновые сиениты	Добыча апатит-нефелиновых руд	ГОК “Апатит”
Республика Карелия					
V	48	Залесенность 74%, заболоченность 14%	Топозерские граниты	Железные руды; алюминиевые руды	ГОК “Карельский Окамыш”; ОАО “НАЗ”
VI	26	Залесенность 53%, заболоченность 16%	Песчанистые	Оловянные руды; благородные металлы	Питкяранта
VII	13	Залесенность 71%, заболоченность 10%	Амфиболовые гнейсы	Медные, хромовые руды	Медвежьегорск, Пудож
Архангельская область					
VIII	8	Залесенность 53%, заболоченность 25%	Глинистые	–	–

Особенности химического состава вод

Выделенные регионы (рис. 1, табл. 1) отличаются по ряду признаков, которые влияют на гидрохимию озер: преобладающий тип горных пород, к которым приурочены водосборы; характеристикам водосборного бассейна (fБ, fЛ); удаленность от предприятий и металлогенические особенности (развитие месторождений одного или нескольких металлов). В табл. 2 приведены показатели химического состава вод (медиана, минимальные и максимальные значения) по выделенным субрегионам. При анализе была использована классификация О.А. Алекина (1970).

Для Мурманской области характерны следующие особенности природных вод по выделенным субрегионам.

I. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе, отличаются высокой вариабельностью рН, цветности и содержания органического вещества. В воде озер содержание техногенных сульфатов обусловлено дымовыми выбросами комбината “Печенганикель”.

II. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Максимальные значения основных катионов выше, чем в I субрегионе. Показатели буферной емкости (рН и щелочность) по минимальным и максимальным значениям выше, чем в I субрегионе, в тоже время вариабельность цветности и содержания РОВ самые низкие, что свидетельствует об устойчивости вод к процессам закисления. В тоже время в водах озер отмечены высокие содержания техногенных сульфатов, обусловленные выбросами комбината “Североникель”.

III. Воды озер относятся к хлоридному классу и натриевой группе вследствие влияния морских аэрозолей Баренцева моря. Воды озер, в отличие от озер I и II субрегионов, характеризуются низкими содержаниями электропроводности и щелочности. Содержание техногенных сульфатов минимальное в силу отдаленности от металлургических плавлен. В воде озер вследствие минимальной залесенности и заболоченности района, и значительного удаления от аэротехногенного источника загрязнения наблюдается самое низкое содержание РОВ.

Таблица 2. Показатели химического состава вод озер северо-запада ЕТР по субрегионам

Субрегион, число исследованных озер	pH	χ , мкСм/см	Ca^{2+} , мкЭКВ/л	Mg^{2+} , мкЭКВ/л	Na^+ , мкЭКВ/л	K^+ , мкЭКВ/л	SO_4^{2-} , мкЭКВ/л	Cl^- , мкЭКВ/л	Alk, мкЭКВ/л	Цв., ° Pt-Co	РОВ, мгС/л	SO_4^{2-} техн., мкЭКВ/л
I – биотитовые гнейсы, $n = 29$	$\frac{6.32}{4.49-6.74}$	$\frac{36}{13-47}$	$\frac{100}{12-461}$	$\frac{66}{16-274}$	$\frac{119}{34-225}$	$\frac{9}{1-22}$	$\frac{57}{24-533}$	$\frac{49}{21-502}$	$\frac{114}{0-254}$	$\frac{40}{20-110}$	$\frac{6.6}{3.8-16.4}$	$\frac{36}{19-106}$
II – гранулиты, $n = 15$	$\frac{6.55}{5.83-8.42}$	$\frac{27}{14-293}$	$\frac{116}{43-1153}$	$\frac{52}{21-960}$	$\frac{66}{43-987}$	$\frac{9}{4-281}$	$\frac{69}{56-121}$	$\frac{114}{49-147}$	$\frac{134}{46-235}$	$\frac{23}{11-31}$	$\frac{7.0}{4.5-7.4}$	$\frac{45}{20-113}$
III – гранодиориты, $n = 9$	$\frac{5.66}{6.23-6.62}$	$\frac{34}{22-46}$	$\frac{46}{21-86}$	$\frac{58}{33-76}$	$\frac{165}{119-287}$	$\frac{8}{4-14}$	$\frac{42}{21-74}$	$\frac{170}{117-252}$	$\frac{63}{12-102}$	$\frac{26}{5-69}$	$\frac{5.5}{3.1-10.9}$	$\frac{24}{20-32}$
IV – нефелиновые сиениты, $n = 12$	$\frac{6.62}{5.39-7.51}$	$\frac{18}{34-53}$	$\frac{140}{69-237}$	$\frac{45}{22-65}$	$\frac{80}{17-241}$	$\frac{17}{1-43}$	$\frac{43}{29-86}$	$\frac{30}{17-48}$	$\frac{227}{28-471}$	$\frac{44}{0-125}$	$\frac{8.0}{1.7-19.0}$	$\frac{39}{17-57}$
V – топорские граниты, $n = 48$	$\frac{6.71}{5.68-7.74}$	$\frac{31}{12-102}$	$\frac{126}{24-499}$	$\frac{86}{14-448}$	$\frac{80}{22-297}$	$\frac{18}{5-42}$	$\frac{70}{18-266}$	$\frac{127}{35-434}$	$\frac{187}{15-839}$	$\frac{52}{4-202}$	$\frac{8.8}{3.3-24.9}$	$\frac{58}{13-176}$
VI – песчанистые, $n = 26$	$\frac{6.62}{3.34-7.05}$	$\frac{41}{10-117}$	$\frac{156}{59-464}$	$\frac{76}{15-167}$	$\frac{44}{8-67}$	$\frac{9}{10-87}$	$\frac{133}{10-255}$	$\frac{74}{35-381}$	$\frac{172}{50-600}$	$\frac{30}{7-320}$	$\frac{6.5}{3.2-30.2}$	$\frac{96}{4-215}$
VII – амфиболовые гнейсы, $n = 13$	$\frac{6.56}{5.14-7.03}$	$\frac{47}{22-81}$	$\frac{232}{94-499}$	$\frac{137}{58-493}$	$\frac{80}{19-358}$	$\frac{21}{10-41}$	$\frac{98}{40-169}$	$\frac{18}{15-30}$	$\frac{271}{83-800}$	$\frac{84}{13-200}$	$\frac{11.4}{5.7-28.9}$	$\frac{42}{35-58}$
VIII – глинистые, $n = 8$	$\frac{5.59}{5.27-6.45}$	$\frac{84}{11-235}$	$\frac{449}{50-1796}$	$\frac{715}{345-938}$	$\frac{78}{6-652}$	$\frac{28}{0-77}$	$\frac{197}{131-352}$	$\frac{53}{35-210}$	$\frac{900}{50-3500}$	$\frac{65}{23-140}$	$\frac{13.5}{7.3-20.2}$	$\frac{73}{53-194}$

Примечания. В числителе приведены медианные значения, в знаменателе – пределы варьирования.

IV. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Вследствие высокой буферной способности горных пород (нефелиновых сиенитов), озера характеризуются высокими медианными значениями pH, щелочности, цветности и содержания органического вещества.

Для Карельского региона воды проанализированы по следующим субрегионам.

V. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Содержание основных катионов, щелочность и pH, такие же высокие, как в озерах I и II субрегионов. В то же время в водах озер характерно высокое содержание техногенных сульфатов, вследствие выбросов ГОК «Карельский Окамыш». Для данного субрегиона характерна максимальная площадь лесных массивов, что может свидетельствовать о высокой вариабельности цветности и РОВ.

VI. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе, характеризуются высокой вариабельностью щелочности и электропроводности. В данном субрегионе исследовано 5 антропогенно-закисленных озер (значения pH варьируют от 3.34 до 5.50, цветность от 7° до 25° Pt-Co) и 5 озер, в которых значения pH варьируют от 3.76 до 5.19, цветность от 90° до 300° Pt-Co, что свидетельствует о природном подкислении вод (Моисеенко, Базова, 2016).

VII. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Медианные значения основных катионов и щелочности выше, чем в озерах V и VI субрегионов. В некоторых озерах высокие значения цветности (>200° Pt-Co) и РОВ (>25 мгС/л) свидетельствуют о хорошей буферной емкости озер к загрязнению их тяжелыми металлами, потому что органические соединения образуют с тяжелыми металлами металл-органические соединения, резко снижающие токсичность металлов (Моисеенко и др., 2013).

VIII. Воды озер исследованного участка Архангельской области относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. В отличие от всех субрегионов, воды озер характеризуются самой высокой вариабельностью основных катионов и щелочности. В воде 3-х исследованных озер медианные значения pH (5.68), цветности (120° Pt-Co), РОВ (19.5 мгС/л) свидетельствуют о природном подкислении вод. В то же время достаточное количество атмосферных осадков способствует самоочищению природных вод.

Влияние геологической структуры и антропогенной нагрузки на микроэлементный состав вод

Поступление микроэлементов в природные воды зависит от минеральных комплексов в породах, близко расположенных к поверхности земли, и происходит в несколько этапов. В работе

(Jinwal et al., 2003) отмечено, что поступление микроэлементов в воду связано с природными источниками, такими как растворение минералов, содержащихся в почвенном слое или водоносном горизонте. Вторичное рассеивание элементов из коренной породы на поверхность земли происходит в результате физического и химического выветривания, которому способствуют кислород и вода в атмосфере (Navratil, Minarik, 2005). В то же время содержание микроэлементов в воде зависит от их подвижности вследствие выщелачивания из выветрившихся пород в воду. Антропогенное увеличение содержания микроэлементов в воде озер может быть обусловлено как рассеиванием с дымовыми выбросами, так и ускорением выноса металлов из почв при поступлении сильных кислот. В местах высокой залесенности и заболоченности усиление миграционной активности элементов может быть связано с выщелачиванием и связыванием металлов органическим веществом (Перельман, 1989).

Северо-западная часть ЕТР подвержена многолетнему воздействию горнорудных и плавильных производств, поэтому сложно встретить водные объекты, которые могут служить в качестве фоновых озер. В 1995 г. в рамках проекта «Survey lakes» было изучено распределение концентраций элементов в странах Балтийского кристаллического щита (Швеция, Норвегия, Финляндия). Пробы были отобраны в местах, удаленных от промышленных производств и практически не имеющих природных месторождений полезных ископаемых, поэтому концентрации элементов можно принять за условно-фоновые значения. Следует отметить, что эти регионы обладают сходной геологической структурой и геохимическими свойствами пород. Возраст пород в основном охватывает период архея и раннего протерозоя. В Финляндии и Швеции породы в основном представлены кислыми горными породами, которые схожи с геологической структурой северо-восточной и восточной частей Мурманской области. Северная часть Финляндии и Норвегия сложены кислыми гнейсами и тоналитами, которые в свою очередь схожи с геологической структурой юго-восточной части Республики Карелия. Территория Норвегии преимущественно сложена скалистыми породами протерозойского возраста, которые отдельной полосой простираются в северной части Кольского региона, на большей части Архангельской области, на побережье Баренцева моря, а также песчанистыми породами (Reimann et al., 1998).

Детально был проанализирован микроэлементный состав вод в озерах, водосборы которых приурочены к различным типам пород. Содержание микроэлементов представлено в таблице 3. Для сопоставления микроэлементного состава вод северных регионов Швеции, Норвегии и Финляндии с

Таблица 3. Микроэлементный состав вод в озерах северо-запада России (в мкг/л) в субрегионах I–VIII

Элемент	Фенноскандия	Кольский Север					Республика Карелия		Архангельская область
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Pb	$\frac{0.14}{<0.03-7.69}$	$\frac{0.3}{0.20-2.00}$	$\frac{0.2}{0.10-0.90}$	$\frac{0.3}{0.10-0.50}$	$\frac{0.15}{0.10-0.60}$	$\frac{0.27}{0.08-1.10}$	$\frac{0.21}{0.02-1.10}$	$\frac{0.14}{0.09-0.22}$	$\frac{0.08}{0.05-0.15}$
Cd	$\frac{<0.02}{<0.02-0.21}$	$\frac{0.07}{0.04-0.27}$	$\frac{0.07}{0.05-0.14}$	$\frac{0.12}{0.05-0.21}$	$\frac{0.05}{0.03-0.23}$	$\frac{0.07}{0.05-0.20}$	$\frac{0.06}{0.01-0.20}$	$\frac{0.02}{0.01-0.19}$	$\frac{0.01}{0.01-0.02}$
Zn	$\frac{1.1}{<0.3-}$	$\frac{2.50}{0.50-8.50}$	$\frac{1.70}{1.10-3.00}$	$\frac{1.70}{0.80-3.40}$	$\frac{2.15}{0.60-7.30}$	$\frac{1.10}{0.20-25.00}$	$\frac{2.26}{0.60-4.60}$	$\frac{1.4}{0.40-3.50}$	$\frac{1.93}{1.50-3.50}$
Cu	$\frac{0.33}{<0.20-3.0}$	$\frac{1.68}{0.50-46.0}$	$\frac{0.7}{0.58-0.98}$	$\frac{0.52}{0.27-2.16}$	$\frac{1.13}{0.20-1.69}$	$\frac{0.6}{0.20-2.10}$	$\frac{1.11}{0.04-10.00}$	$\frac{0.9}{0.45-2.39}$	$\frac{0.51}{0.15-0.58}$
Ni	$\frac{0.24}{<0.10-3.17}$	$\frac{2.75}{0.20-388}$	$\frac{0.7}{0.40-1.20}$	$\frac{1.1}{0.40-4.70}$	$\frac{1.05}{0.20-4.40}$	$\frac{0.6}{0.20-2.80}$	$\frac{1.35}{0.11-54.00}$	$\frac{0.64}{0.30-1.40}$	$\frac{0.58}{0.20-1.07}$
Mn	$\frac{2.3}{<0.1-101}$	$\frac{6.1}{1.9-25.6}$	$\frac{3.7}{1.3-19.6}$	$\frac{1.3}{0.4-4.5}$	$\frac{3.3}{0.3-23.7}$	$\frac{19.3}{2.2-125}$	$\frac{10.2}{1.2-129}$	$\frac{18.8}{4.1-262}$	$\frac{27.8}{7.4-106}$
Cr	$\frac{<0.1}{<0.1-2.05}$	$\frac{0.3}{0.10-0.50}$	$\frac{0.3}{0.20-0.40}$	$\frac{0.4}{0.07-0.50}$	$\frac{0.4}{0.20-0.90}$	$\frac{0.2}{0.11-0.68}$	$\frac{0.3}{0.10-0.71}$	$\frac{0.3}{0.19-0.93}$	$\frac{0.4}{0.26-1.74}$
V	$\frac{<0.3}{<0.3-2.23}$	$\frac{0.45}{0.02-1.12}$	$\frac{0.73}{0.34-1.41}$	$\frac{0.66}{0.04-1.25}$	$\frac{0.64}{0.30-0.91}$	$\frac{0.48}{0.31-1.84}$	$\frac{0.43}{0.06-1.10}$	$\frac{0.43}{0.26-0.71}$	$\frac{0.26}{0.07-0.50}$
Mo	$\frac{<0.04}{<0.04-6.95}$	$\frac{0.17}{0.04-0.35}$	$\frac{0.16}{0.04-0.70}$	$\frac{0.19}{0.09-0.45}$	$\frac{0.2}{0.06-1.49}$	$\frac{0.09}{0.01-0.37}$	$\frac{0.19}{0.11-0.39}$	$\frac{0.04}{0.03-0.11}$	$\frac{0.04}{0.01-0.19}$
As	$\frac{0.63}{<0.01-27.3}$	$\frac{0.37}{0.15-0.51}$	$\frac{0.36}{0.15-0.45}$	$\frac{0.28}{0.12-0.53}$	$\frac{0.39}{0.23-0.82}$	$\frac{0.25}{0.12-1.02}$	$\frac{0.70}{0.21-3.90}$	$\frac{0.42}{0.32-0.80}$	$\frac{0.41}{0.17-0.78}$
U	$\frac{0.04}{<0.004-2.22}$	$\frac{0.03}{0.01-0.20}$	$\frac{0.04}{0.01-2.16}$	$\frac{0.02}{0.01-0.08}$	$\frac{0.1}{0.01-0.25}$	$\frac{0.02}{0.01-0.25}$	$\frac{0.03}{0.01-0.61}$	$\frac{0.03}{0.02-0.04}$	$\frac{0.06}{0.01-0.23}$
Sn	–	$\frac{0.11}{0.05-0.19}$	–	$\frac{0.12}{0.05-0.27}$	$\frac{0.09}{0.07-0.43}$	$\frac{0.20}{0.11-0.28}$	$\frac{0.13}{0.06-0.16}$	–	–
Sb	$\frac{0.03}{<0.01-0.358}$	$\frac{0.08}{0.02-0.24}$	$\frac{0.07}{0.04-0.11}$	$\frac{0.08}{0.03-0.32}$	$\frac{0.05}{0.03-0.11}$	$\frac{0.06}{0.03-0.12}$	$\frac{0.06}{0.02-0.10}$	–	–

Примечания. В числителе приведены медианные значения, в знаменателе – пределы варьирования.

водами северо-запада ЕТР были использованы данные по 13 элементам, приведенные в работе (Skjelkvåle et. al., 2001).

Повышенное содержание Cu и Ni в воде озер I и II субрегионов Кольского Севера обусловлено выбросами от горнометаллургического комбината. В водах озер III субрегиона значения концентраций Mn, As, U ниже по сравнению со средними по субрегионам, а Sb, V, Cu, Ni, Cd сопоставимы с условно-фоновыми. В связи с минимальной техногенной нагрузкой и преобладанием пород кислого состава в воде озер этого района в основном отмечены такие же низкие концентрации большинства элементов, по сравнению с условно-фоновыми концентрациями, которые можно

принять для тундровой зоны Фенноскандии. Обогащение вод V и U в IV субрегионе связано с пылением АО “Апатит”. Повышенные концентрации Mo в водах озер IV субрегиона связаны с наличием руд молибдена в Хибинском щелочном массиве и с разработкой апатит-нефелиновых руд (Сулименко и др., 2017; Кашулин и др., 2008).

В водах озер V субрегиона (Карельский регион) отмечена высокая вариабельность Mn (от 2.2 до 125 мкг/л), а также Zn (от 0.2 до 25.0 мкг/л). Кислая среда (pH от 3.34 до 5.50), характерная для некоторых озер, расположенных в VI субрегионе, независимо от природных или техногенных условий способствует увеличению содержания в водах таких элементов, как Sn, Pb, As, Mo; не менее

Таблица 4. Значения параметров дискриминантного анализа (значимые выделены жирным шрифтом)

Показатель	Критерий Уилкса	F-критерий (2.64)	p	R ²
fл	0.130	8.25	0.00065	0.37
fБ	0.110	2.22	0.11733	0.37
pH	0.119	4.93	0.01023	0.44
χ	0.120	5.20	0.00811	0.96
Ca	0.130	8.38	0.00058	0.98
Mg	0.113	3.03	0.05554	0.75
Na	0.124	6.32	0.00313	0.84
K	0.151	14.86	0.00001	0.92
Alk	0.140	11.36	0.00006	0.99
SO _{4техн}	0.130	18.75	0.00001	0.41
Cl	0.114	3.26	0.04467	0.72
POB	0.103	3.19	0.04788	0.23
Cu	0.112	2.75	0.07134	0.96
Ni	0.111	2.34	0.10484	0.96
Zn	0.106	0.72	0.49073	0.14
Mn	0.121	5.64	0.00556	0.50
As	0.115	3.64	0.03180	0.37
Mo	0.105	0.48	0.61862	0.29
V	0.115	3.51	0.03578	0.27
Σкат.	0.106	0.84	0.43640	0.89

важным источником поступления элементов является добыча хрома и благородных металлов, в состав которых входят эти элементы при извлечении руды. Так же, как и в V и VI субрегионах, в водах озер, расположенных в VII субрегионе, отмечена высокая миграционная активность тяжелых металлов. В водах озер VII субрегиона самая высокая вариабельность Mn (от 4 до 262 мкг/л) и Cr (от 0.19 до 0.93 мкг/л) определяется гидрогеохимическими и биогеохимическими процессами, в том числе тесная связь с содержанием POB ($p = 0.005$, $n = 8$): Mn ($r = 0.70$), Cr ($r = 0.90$).

В озерах, расположенных в VIII субрегионе (юг Архангельской области) отмечены повышенные медианные значения Zn, Mn, Cr. В воде озер этого района за счет высокой доли залесенности (73%) и заболоченности (25%) происходит увеличение содержания гумусовых веществ, которые вовлекают в миграционные потоки такие элементы, как Mn, Zn, Cr и имеют достоверную тесную связь с POB ($p = 0.005$, $n = 8$): Mn ($r = 0.85$), Cr ($r = 0.72$), Zn, ($r = 0.65$).

Дискриминантный анализ, характеризующий различия миграционной активности элементов

Для исследования различий миграционной активности элементов в зависимости от ландшафтно-геохимических условий формирования

вод озер Кольского Севера, Республики Карелия, Архангельской области был проведен дискриминантный анализ. Вклад различных показателей в дискриминантный анализ представлены в табл. 4, график канонических функций на рис. 3. Было показано, что наибольшие отличия в содержании микроэлементов в воде озер исследуемых регионов характерны для Mn, As, V. Наибольший вклад в распределение этих элементов в воде озер исследуемых регионов вносят SO_{4техн}, K, Alk, Ca, залесенность, а такие показатели, как pH, χ, Na, Cl, POB вносят значимый, но меньший вклад. Наибольший вклад в дискриминацию химического состава вод этих регионов вносят показатели содержания техногенных сульфатов, щелочности, а также концентрации K (табл. 4). Высокий показатель F-критерия характеризуют отличия регионов по концентрациям в воде Ca.

Воды озер Кольского Севера характеризуются высокой вариабельностью анионов сильных кислот (SO_{4техн}, Cl), щелочности, содержания катионов (Ca, Na, K), и pH, POB. Влияние дымовых выбросов предприятий цветной металлургии с одной стороны и тесная связь с содержанием органических веществ с другой определяют увеличение миграционной активности элементов в воды этих озер, связанное с выщелачиванием техногенными сульфатами в виде кислотных выпадений.

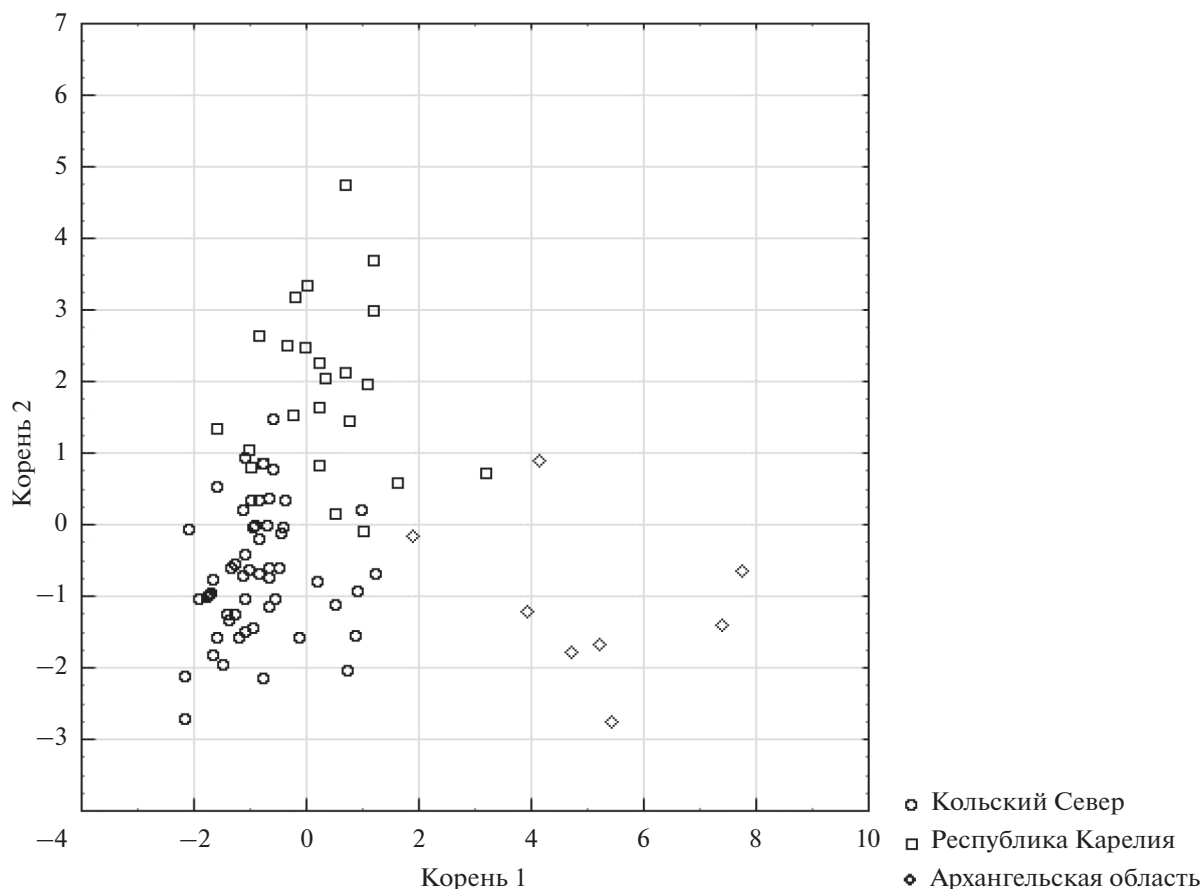


Рис. 3. График рассеяния значений канонических функций, дискриминирующих озера по регионам.

Воды озер Республики Карелия характеризуются высокой вариабельностью щелочности, техногенных сульфатов, рН и РОВ. В то же время кроме высокого процента лесных массивов, воды озер Республики Карелия характеризуются высоким содержанием растворенного органического вещества, которое вовлекает в миграционные потоки элементы (Mn, As, V) с водосборов. Влияние аэротехногенного источника загрязнения, индикатором которых являются техногенные сульфаты, способствуют активному выщелачиванию катионов (Ca, K). В этих условиях элементы активно выщелачиваются в воду из рудных формаций.

Вследствие высокой доли лесных массивов Архангельской области, удаленности от аэротехногенных источников загрязнения подвижность Mn, As, V преимущественно носит природный характер.

На рис. 3 представлены графики рассеяния канонических функций в проекции 1 и 2 корней первой и второй функций, которые отражают дискриминацию между тремя группами озер по регионам. Большая часть озер Кольского Севера расположена в левой части графика ниже нулевого значения по оси ординат, озера Республики

Карелия выше нулевого значения по оси ординат, озера Архангельской области — в правой части правее нулевого значения по оси абсцисс. Исследуемые группы озер сконцентрированы в разных частях графика, практически не пересекаясь. Следовательно, поведение и содержание элементов в воде озер исследуемых регионов существенно различаются, причем доминирующий вклад в дискриминацию различий миграционной активности вносят такие показатели, как $SO_{4\text{техн}}$, Ca, K, Alk, коэффициент залесенности.

Коэффициент обогащения (EF) как индикатор антропогенной миграции элементов

Для оценки антропогенного влияния на содержание элементов в разных сферах природной среды используют коэффициент обогащения (Enrichment Factors, EF): почв (Krzysztof et al., 2003; Krishna et al., 2013), донных отложений (Ryan, Windom, 1988; Wang et al., 2008), вод (Soto-Varela et al., 2014; Edigbonyu et al., 2015). EF был рассчитан для 13 элементов (Ni, Cu, Pb, Cd, V, Mo, Sb, Cr, Sn, Mn, U, Zn, As) как соотношение между двумя отношениями: содержание металла в исследуемом озере к

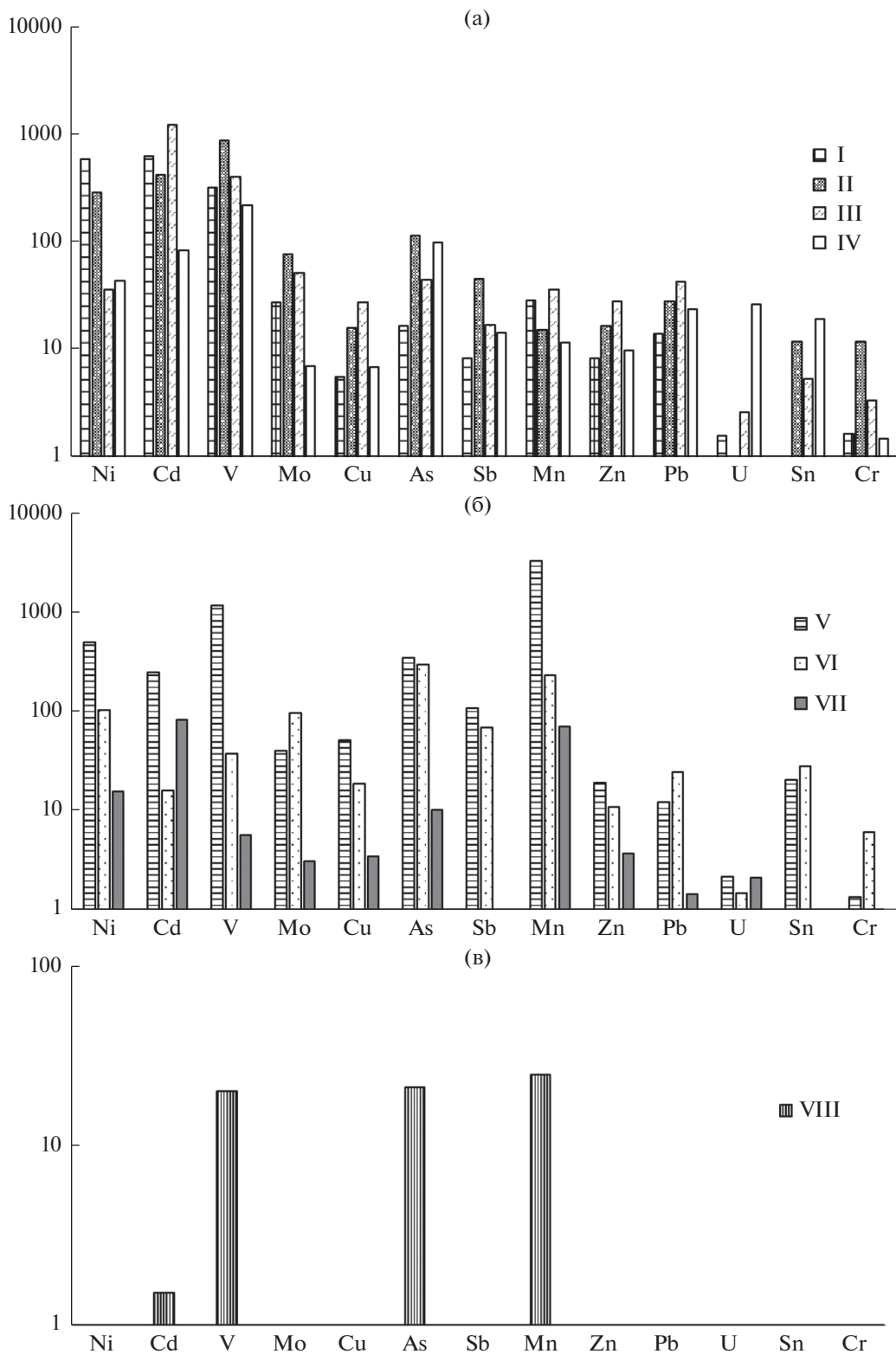


Рис. 4. Значения коэффициента обогащения (EF) в водах озер северо-запада ЕТР: а – Кольский Север; б – Республика Карелия; в – Архангельская область.

референтному (эталонному) металлу в этом же озере, к таковому отношению в породах:

$$EF = (C_{Me} : Al) \text{ вода} / (C_{Me} : Al) \text{ порода},$$

где C_{Me} – содержание металла в %.

Содержание элементов в горных породах было взято из работ Виноградова А.П. (1962); Turekian, Wedepohl, (1961). Референтный элемент характеризуется низкой вариабельностью встречаемости (Saur, Juste 1994; Sutherland, 2000; Reimann, De Caritat 2000). В этом исследовании алюминий (Al) использовался в качестве референтного элемента, поскольку он чаще всего встречается в виде оксида или силиката, относится к литофильным элементам, обладает высокой химической стабильностью при атмосферных воздействиях. На основе рассчитанных коэффициентов была сделана градация для исследованных озер по степени обогащения: 2–10 – минимальное, 10–50 – значительное, 50–200 – высокое, 200–1000 – очень высокое, >1000 – чрезвычайно высокое. Было принято, что значение фактора обогащения больше 200 носит антропогенный характер. На рис. 4 представлены графики значения коэффициента обогащения.

Чрезвычайно высокое обогащение вод Cd (1194) в озерах Кольского Севера отмечено в озерах III субрегиона, несмотря на отсутствие прямых источников загрязнения. Очень высокое обогащение вод V (866) в озерах II субрегиона, в меньшей степени в водах озер I (318), III (398) и IV (218) субрегионов. Обогащение вод Ni в водах I (573) и II (284) субрегионов можно с большой вероятностью объяснить поступлением дымовых выбросов медно-никелевых комбинатов “Печенганикель” и “Североникель”. Несмотря на невысокое обогащение вод As (114) в озерах II субрегиона, кислая среда (рН 5.66 в среднем) способствует увеличению его миграционной активности и соответственно поступлению в воды (Morin, Calas, 2006; Smedley, Kinniburgh, 2002). Значительное обогащение вод (10–50) Cu, As, Sb, Pb, Mn, Zn в озерах всех субрегионов вероятно связано с наличием медно-никелевых месторождений, влиянием техногенных сульфатов и низких рН. Минимальное обогащение вод U, Cr, Sn в озерах I и III субрегионах.

В озерах, расположенных в V субрегионе отмечено чрезвычайно высокое обогащение вод Mn (3264) и очень высокое обогащение вод V (1142), высокое обогащение вод Ni (496), Cd (813), As (345). Эти озера расположены в импактной зоне загрязнения горно-обогатительного комбината, являющегося источником распространения дымовых выбросов и аэрозолей металлов (рис. 1). Высокое обогащение вод (107), Ni (102) и значительное Cu (51), Mo (39), Sn (20), Zn (19), Pb (12) связано с последствиями выбросов ГОК “Карельский Окамыш”, которые входят в их состав. В озерах VI субрегиона от-

мечено очень высокое обогащение вод Mn (228). Высокое Mo (95), Sb (68) и значительное обогащение вод V (37), Sn (28), Pb (24), Cu (18), Cd (16) вероятнее всего связано с месторождениями и рудопроявлениями характерными для данного субрегиона. В озерах VII субрегиона несмотря на удаленность от непосредственных источников загрязнения в водах озер отмечено высокое Cd (81), Mn (70) и умеренное обогащение вод Ni (16), As (10).

Для озер, расположенных в VIII субрегионе, характерно минимальное обогащение вод Ni, Cd, Mo, Cu, Zn, Pb, U, Cr, вследствие геохимических особенностей участка исследования и отдаленности от рудопроявлений. Высокое содержание РОВ и цветности способствуют миграции и обогащению вод Mn (25) (коэффициент корреляции с РОВ равен 0.65, с цветностью 0.66, $n = 8$, $p = 0.005$, $n = 8$). Значительное обогащение вод V (20) вероятнее всего связано с разработкой месторождений бокситовых руд, в которых в качестве попутных компонентов присутствует ванадий (Доклад, 2018). Подвижность и растворимость As зависят от степени его окисления, на которую сильно влияют рН (в среднем 5.59) и окислительно-восстановительный потенциал (Masscheleyn et al., 1991). В кислой среде повышается его миграционная активность, о чем свидетельствует

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Северо-западном регионе ЕТР в результате совместного влияния геохимических условий и антропогенной нагрузки природные воды характеризуются как общими чертами, так и специфическими особенностями химического и микроэлементного состава вод, а также миграционной активностью элементов. Формирование химического состава вод озер исследуемых регионов происходит под воздействием трех факторов: ландшафтно-геохимические условия, аэротехногенное загрязнение, последствия разработки месторождений. Озера Кольского Севера и Республики Карелия, расположенные в зонах влияния горно-добывающих, -обогатительных и -перерабатывающих комбинатов, а также в местах добычи руды, наиболее чувствительны к антропогенному загрязнению вод тяжелыми металлами. Озера юго-западной части Архангельской области расположены на значительном удалении от аэротехногенных источников загрязнения, поэтому могут считаться условно-фоновыми.

Повышенные содержания Cu, Ni, Mo, Zn, Mn, Sn, Pb, As, V в воде озер северо-запада ЕТР по сравнению с фоновыми концентрациями, характерными для Фенноскандии, обусловлены как рассеиванием с дымовыми выбросами, так и связыванием металлов органическим веществом, особенно в лесных и заболоченных массивах.

Дымовые выбросы комбинатов и разработка месторождений оказывают непосредственное влияние на миграционную активность элементов во всех субрегионах, за исключением северо-восточной части Кольского региона и юго-западной части Архангельской области, вследствие удаленности от металлургических производств.

Дискриминантный анализ показал сходства и различия поведения элементов в воде озер исследованных регионов. Было установлено, что основные различия химического состава вод проявляются в поступлении тяжелых металлов в воды озер и содержаниях катионов (Са и К), техногенных сульфатов ($SO_{4\text{техн}}$) и щелочность (Alk), которые имеют наибольшие факторные вклады в дискриминацию регионов. Различия в степени коэффициента залесенности (в меньшей степени рН, χ , РОВ) также влияют на формирование особенностей природных вод.

Коэффициент обогащения вод металлами отразил основные сходства обогащения ими озер Кольского Севера и Республики Карелия. Показано, что воды озер, находящихся в непосредственной близости от горно-металлургических предприятий, характеризуются чрезвычайно высоким и высоким обогащением Cd, Ni, V, As, Mn. Высокое обогащение вод Cu, Sb, Mo вероятно всего связано с выбросами ГОК "Карельский Окатыш", которые входят в их состав. В относительно фоновых районах распространения песчаных, амфиболовых гнейсов и гранодиоритов для вод озер характерно значительное обогащение Cu, Sb, Zn, Pb, Sn вследствие рудопоявлений, минимальное – U, Cr. В местах распространения нефелиновых сиенитов характерно умеренно обогащение Ni, Sb, Mn, Pb, Sn, U. Источники поступления этих элементов в воды озер могут быть как промышленного происхождения (апатит-нефелиновые фабрики, транспортные магистрали), так и природного (пыление нарушенных эрозией почв). Для воды озер юго-западной части Архангельской области, из-за отсутствия прямых источников антропогенного загрязнения характерно минимальное обогащение вод Ni, Cd, Mo, Cu, Zn, Pb, U, Cr.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1970) *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.
- Виноградов А.П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*. (7), 565-571.
- Глазовская М.А. (1998) *Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР*. М.: Высш. шк., 328 с.
- Голубев А.И., Щипцов В.В., Михайлов В.П., Глушанин Л.В. (2011) Минерально-сырьевые ресурсы Республики Карелия. Геология Карелии от архея до наших дней. Петрозаводск: Изд-во КНЦ РАН, 123-134.
- Гордеев В.В., Данилов А.А., Евсеев А.В. и др. (2011) Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). Глобальный экологический фонд. Программа ООН по окружающей среде. Проект НПД-Арктика. М.: Научный мир, 200 с.
- Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2017 г. Мурманск (2018).
- Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2017 г. (2018).
- Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Архангельской области в 2017 г. Архангельск (2018).
- Евсеев А.В., Красовская Т.М. (1996) Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера России. Смоленск: Изд-во СГУ, 232 с.
- 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 т. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. Т. 1, 250 с. Т. 2, 282 с.
- Мойсеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010) *Формирование химического состава вод в условиях изменения окружающей среды. Институт водных проблем РАН*. М.: Наука, 268 с.
- Мойсеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. (2013) Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава. *Водные ресурсы*. 40(4), 375-385.
- Мойсеенко Т.И., Базова М.М. (2016) Закисление вод и его влияние на содержание элементов в природных водах Кольского Севера. *Геохимия*. (1), 126-140.
- Moiseenko T.I., Bazova M.M. (2016) Effects of water acidification on element concentrations in natural waters of the Kola North. *Geochem. Int.* 54(1), 112-125.
- Мойсеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия*. (10), 841-862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* 55(10), 841-860.
- Мойсеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И. (2017) *Закисление вод: уязвимость и критические нагрузки*. М.: ЛЕНАНД, 400 с.
- Никаноров А.М., Жулидов А.В. (1991) *Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах*. Л.: Гидрометеоиздат, 312 с.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. М.: Высш. шк., 528 с.
- Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. (2002) Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 359 с.
- Ресурсы поверхностных вод СССР (1970) Антонова Т.С., Елшин Ю.Л., Тушинская М.Г. и др. Л.: Гидрометеоиздат Т.1, 316 с.
- Российская Арктика: на пороге катастрофы (1996) / Под ред. чл. корр. РАН А.В. Яблокова. Москва, Центр Экологической политики.

- 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.
- Щипцов В.В. (2018). Промышленные минералы арктических районов Республики Карелия. *Разведка и охрана недр*. **8**, 48-53.
- Щипцов В.В., Иващенко В.И. (2018) Минерально-сырьевой потенциал Арктический районов Республики Карелия. *Труды КНЦ РАН*. **2**, 3-33.
- Chopin E.I.B., Alloway V.J. (2007) Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* **182**, 245-261.
- Ediagbonya T.F., Nmema E.E., Nwachukwu P., Cand Teniola O.D. (2015) Identification and quantification of heavy metals, anions and coliforms in waterbodies using enrichment factors. *Environ. Anal. Chem.* **2**, 146.
- Henriksen A., Kämäri I., Posh M., Wilander A. (1992) Critical loads of acidity: Nordic surface waters. *AMBIO*. **21**, 356-363.
- Henriksen A., Skjelkvale B.L., Moiseenko T. et al. Northern European lake survey 1995 (1998): Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales. *AMBIO*. **27**, 80-91.
- ICP-water report: Acidification of surface water in Europe and North America: Trends, biological recovery and heavy metals. (2007) NIVA-report water, 115 p.
- Jinwal A., Sovita D., Malik S. (2009) Some trace elements investigation in groundwater of Bhopal and Sehore district in Madhya Pradesh; India: Journal of applied science. *Environ. Manage.* **x**(14), 47-50.
- Krishna A.K., Mohan K.R., Murthy N.N., Periasamy V, Vipinkumar G., Manohar K., Srinivas R.S. (2013) Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India. *Environ. Earth Sci.* **70**, 699-708.
- Krzysztof L., Wiechula D., Kornis I. (2003) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Int.* **30**, 159-165.
- Lee C.H. (2003) Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by the Kongjujiel mine drainage, Republic of Korea. *Environ. Geol.* **44**, 501-515.
- Krasovskaya T.M., Yevseev A.V., Solntzeva N.P. (2009) Environmental Hot-Spots and Impact Zones of the Russian Arctic. [Electronic resource], URL: <http://www.acops.org>.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1414-1419.
- Moiseenko T.I., Skjelkvale B.L., Gashkina N.A. et al. (2013) Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: Effects of air pollution and climate change. *Appl. Geochem.* **28**, 69-79.
- 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**, 1-15.
- Moreno T., Oldroyd A., McDonald I., Gibbons W. (2007) Preferential fractionation of trace metals-metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* **179**, 93-105.
- Morin G., Calas G. (2006). Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* **2**(2), 97-101.
- Mosello R., Bianchi M. (1996) Geiss HAQUACON-Med-Bas "Acid rain analysis" (1994-1997) Ispra.
- Navarro A., Collado D., Carbonell M., Sanchez J.A. (2004) Impact of mining activities on soils in a semi-arid environment: sierra Almagrera district, SE Spain. *Environ. Geochem. Health.* **26**, 383-393.
- Navratil T., Minarik L. (2005) Trace elements and contaminants: Earth system history and natural variability IV, 35p.
- Reimann C., de Caritat P. (1998) *Chemical elements in the environment – Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 p.
- Reimann C., de Caritat P. (2000) Intrinsic flaws of element enrichment factors (EF's) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5084-5091.
- Ryan J.D., Windom H.L. (1988) *A geochemical land statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. Metals in Coastal Environments of Latin America* (Berlin Heidelberg: Springer), p. 47-58.
- Saur E., Juste C. (1994) Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water, Air and Soil Pollut.* **73**, 235-246.
- Sun Y., Xie Z., Li J., Chen Z., Naidu R. (2006) Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure. *Environ. Geochem. Health* **28**, 73-78.
- Sutherland R.A. (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* **39**, 611-627.
- Skjelkvåle B.L., Stoddard J., Andersen T. (2001) Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998). *Water, Air and Soil Pollut.* **130**, 787-792.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.
- Soto-Varela F., Rodríguez-Blanco M.L., Taboada-Castro M.M., Taboada-Castro M.T., Oropeza-Mota J.L. (2014) Assessment of metal enrichment factors in waters draining a mixed-land-use catchment. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **46**, 332-8.
- Standard methods for the examination of water and wastewater (1992). Wash. (D.C.): Amer. Publ. Health Assoc.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of elements in some major units of the Earth's crust Bull. Geol. Soc. Amer. **72**, 175 p.
- Wang S., Zhimin C., Dongzhao L., Zhichang Z., Li Guihai (2008) Concentration distribution and assessment of several heavy metals in sediments of west-four Pearl River Estuary. *Environ. Geol.* **55**(1), 963-97.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ РАЙОНА РАСПОЛОЖЕНИЯ КОЛЬСКОЙ АЭС

© 2021 г. М. Б. Попова^{а, *}, Т. А. Горяченкова^{а, **}, А. П. Борисов^а, Е. И. Казинская^а,
Е. А. Лавринович^а, Д. В. Манахов^б

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

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: marbpop@gmail.com

**e-mail: goryach@geokhi.ru

Поступила в редакцию 01.11.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2021 г.

В статье описаны результаты исследования форм нахождения ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{237}Np в разных генетических горизонтах иллювиально-железистых подзолов района расположения Кольской атомной электростанции (КоАЭС). Данные были получены путем искусственного внесения растворов изотопов в почвенные образцы. Сравнение полученных результатов с литературными данными о распределении этих радионуклидов в почвах других регионов России показало, что в северных иллювиально-железистых подзолах они значительно подвижнее, чем в почвах других регионов России: суммарно в водорастворимую и обменную формы переходит до 33% ^{137}Cs , до 82% ^{90}Sr , до 39% $^{239,240}\text{Pu}$ и до 69% ^{237}Np .

Ключевые слова: подзолы, формы нахождения, радионуклиды

DOI: 10.31857/S001675252110006X

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения безопасности населения и устойчивости экосистем в условиях потенциального воздействия ионизирующего излучения необходимо регулярно проводить радиоэкологический мониторинг. Атомные электростанции и прочие предприятия ядерно-топливного цикла имеют развитую сеть внешнего дозиметрического контроля, но их природоохранные службы не занимаются детальным изучением поведения радионуклидов в окружающей среде. Между тем для составления корректного прогноза радиационной обстановки в случае внештатной ситуации важно понимать особенности миграции радионуклидов в компонентах окружающей среды и оценивать возможность их попадания в живые организмы. Геохимическое поведение радионуклидов в значительной степени определяется их формами нахождения в почве.

В геохимии, почвоведении и радиоэкологии широко применяются методы изучения форм нахождения радионуклидов, основанные на селективном растворении органических и неорганических соединений почв, в составе которых могут находиться радионуклиды — методы последовательной экстракции (Филонова и др., 2014; Пав-

лоцкая, 1997; Горяченкова и др., 2005; Goryachenkova et al., 1991). Полученные результаты по формам нахождения радионуклидов дают возможность прогнозировать их поведение в почвах в зависимости от основных почвенных свойств, типа выпадений, в составе которых радионуклиды поступают в окружающую среду; а также химических свойств самих радионуклидов.

В естественных условиях формы нахождения радионуклидов можно изучать только при условии их достаточного для эксперимента содержания в почвах. Если же содержание радионуклида в почвах мало, для изучения форм нахождения используют метод искусственного внесения радионуклидов в образцы. За прошедшие десятилетия был опубликован ряд работ, посвященных изучению поведения радионуклидов в почвах с внесением изотопов в условиях лабораторных и полевых экспериментов, который показал сопоставимость результатов, получаемых с помощью этих методов (Санжарова и др., 2005; Алексахин, 1992; Лавринович и др., 2014; Павлоцкая и др., 2005).

В научной литературе приведены данные по формам нахождения радионуклидов в разных типах почв (табл. 1). Так, для ^{137}Cs характерно закрепление в почве по механизмам необменного

Таблица 1. Формы нахождения радионуклидов в разных типах почв, %

Радионуклид	Водорастворимая H ₂ O	Обменная 1 М CH ₃ COONH ₄ , pH 4.8	Подвижная 1 М HCl	Кислоторастворимая 6 М HCl	Остаток
¹³⁷ Cs	0.1–0.7	5.7–13.3	1.1–7.9	16.3–20.9	14.2–76.8
^{239,240} Pu	0.5–3.0	2.5–19.3	2.0–18.2	16.5–68.0	14.2–69.2.0
²³⁷ Np	7–56.7	31.7–36.7	14.0–29.1	6.5–26.0	1.2–6.5

*По Алексахину Р.М. и др., 1992; Васильевой А.Н. и др., 2008; Кундузбаевой А.Е. и др., 2016; Санжаровой Н.И. и др., 2005; Павлоцкой Ф.И., 1974; Павлоцкой Ф.И. и др., 1997; Павлоцкой Ф.И. и др., 2003; Семенкову И.Н. и др., 2015; Лавринович Е.А. и др., 2014; Goryachenkova T.A. et al., 1991.

поглощения, при этом ключевую роль играет его фиксация в межпакетном пространстве вторичных глинистых минералов, главным образом гидрослюд и представителей монтмориллонитовой группы (Алексахин, 1992; Семенков и др., 2015).

⁹⁰Sr является одним из наиболее подвижных в окружающей среде радионуклидов, он может поглощаться растениями из почвы в 90 раз интенсивнее, чем ¹³⁷Cs (Рачкова и др., 2015). Ведущим механизмом закрепления ⁹⁰Sr в разных типах почв является ионный обмен, а большая часть содержащегося в почвах ⁹⁰Sr найдена в обменной форме (Алексахин, 1992; Кундузбаева др., 2016). Главный фактор, влияющий на миграцию этого изотопа – наличие в растворе катионов, конкурирующих с ⁹⁰Sr за обменные места в почвенно-поглощающем комплексе. Чаще всего в этой роли выступают его изотопный (стабильный стронций) и неизотопный (кальций) носители. В ряде изученных ранее типах почв коэффициент селективной сорбции радиостронция к кальцию больше единицы, что указывает на то, что ⁹⁰Sr сорбируется прочнее своего неизотопного носителя (Павлоцкая, 1974).

²³⁹Pu – наименее подвижный в почве трансурановый элемент. Для ²³⁹Pu характерен необменный тип поведения в почве, большая часть его сосредоточена в труднорастворимой форме (Горяченкова и др., 2005; Павлоцкая, 1997; Goryachenkova T.A. et al., 1991). Плутоний ассоциируется с аморфными гидроксидами алюминия и железа, а также низкомолекулярными гумусовыми кислотами, входящими в состав органоминеральных пленок, покрывающих минеральные частицы почв (Павлоцкая и др., 2003; Лавринович и др., 2014; Novikov et al., 2016; Горяченкова и др., 2009).

Исследования, посвященные поведению ²³⁷Np в почве, крайне немногочисленны. Установлено, что ²³⁷Np аналогично ⁹⁰Sr проявляет большую подвижность, а формы его нахождения зависят от типа почв. Как правило, большая часть этого радионуклида сосредоточена в водорастворимой и обменной формах. Отмечено активное участие глинистых минералов в закреплении нептуния и

важность определения их содержания в почвах (Лавринович и др., 2014; Nilsson, Carlsen, 1989).

В почвах северных регионов материковой Арктики, в том числе подзолах Кольского полуострова, формы нахождения таких радионуклидов как ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ^{239,240}Pu и ²³⁷Np не изучены. Между тем ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr присутствуют в штатных выбросах Кольской атомной электростанции (КоАЭС), а попадание ^{239,240}Pu и ²³⁷Np в окружающую среду возможно в случае аварии на КоАЭС. Также на Кольском полуострове расположен ряд объектов потенциальной радиационной опасности (предприятия атомного морского флота и предприятия, осуществляющие обращение с радиоактивными отходами), деятельность которых может привести к загрязнению окружающей среды различными радионуклидами, в том числе трансурановыми.

Целью настоящего исследования является сравнительное экспериментальное изучение подвижности ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ^{239,240}Pu и ²³⁷Np в геохимически контрастных горизонтах типичного подзола, отобранного в 30 километрах к северо-западу от Кольской атомной электростанции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

КоАЭС расположена за Полярным кругом в Мурманской области рядом с озерами Имандра и Верхняя Пиренга, на расстоянии 33 км к северу от г. Кандалакша и 60 км к югу от г. Мончегорска. На Кольском полуострове выпадает в среднем около 400 мм осадков в год. Преобладающими типами почв в этом регионе являются подзолы иллювиально-железистые с промывным режимом (Фридланд и др., 1977). Доминирующий тип лесных сообществ в районе исследований – сосняки чернично-лишайниковые. Объектами исследования для сравнительного изучения форм нахождения радионуклидов служили образцы подзола иллювиально-железистого песчаного на морене, отобранные из 3-х генетических горизонтов одного почвенного разреза, заложенного на фоновой площадке в 30 км от КоАЭС. Образцы были

Таблица 2. Схема выделения физико-химических форм радионуклидов в почве методом последовательной экстракции

Форма, экстрагент	Состав соединений радионуклидов
	“Доступные” формы соединений
Водорастворимая (H ₂ O дистиллированная)	Катионы радионуклидов, водорастворимые комплексы с органическими низкомолекулярными, фульвокислотами, и неорганическими соединениями, гидроксокомплексы и др.
Обменная (1 М CH ₃ COONH ₄ , рН 4.8)	Радионуклиды, входящие в состав обменных соединений на поверхности почвенных частиц.
	“Недоступные” формы соединений
Подвижная (1 М HCl)	Радионуклиды ассоциированные с аморфными и слабокристаллизованными оксидами и гидроксидами металлов (Al, Fe, Mn и др.), частично сорбированные органическим веществом (гумусовыми кислотами, связанными с полуторными оксидами), частично сорбированные почвенными минералами, но не захваченные кристаллической решеткой.
Кислоторастворимая (6 М HCl)	Радионуклиды, необменно сорбированные на поверхности кристаллической решетки глинистых минералов.
Остаток после извлечения предыдущих фракций	Радионуклиды, прочносвязанные с минеральной частью почв, “захваченные” кристаллической решеткой глинистых минералов, например ¹³⁷ Cs, фиксированные в межпакетном пространстве, связанные с гуминами.

* По Павлоцкой и др., 2003; Горяченковой и др., 2005. На доступные и недоступные формы нахождения делят по возможности их поглощения растениями.

отобраны из следующих горизонтов: 1 – элювиальный горизонт Е (5–10 см), серовато-белесый, представленный рыхлым и бесструктурным песком, являющийся горизонтом разрушения и вымывания минеральных частиц и химических элементов, залегающий непосредственно под лесной подстилкой; 2 – иллювиальный горизонт В1f (10–18 см), коричневато-ржаво-бурый, песчаный, бесструктурный. Этот горизонт образован вследствие вымывания и накопления материала из выше расположенного горизонта, обогащен коллоидно-дисперсными глинистыми минералами и соединениями R₂O₃; 3-горизонт С (40–54 см) – почвообразующая порода, светло-серая со слабым зеленоватым оттенком, по гранулометрическому составу близок к разнозернистому песку. Почвенные горизонты, образцы из которых были взяты для исследования, обладают максимальными различиями по химическим и морфологическим свойствам (Морозова и др., 2008).

Почвенные образцы высушены и просеяны через сито с диаметром пор 1 мм. Физико-химические свойства почв были определены стандартными методами: содержание гумуса – методом Тюрина; рН водной суспензии (рН H₂O) и рН солевой суспензии (рН KCl) – потенциометрически; гидролитическая кислотность – по Каппену в модификации ЦИНАО (обработка почв 1 М CH₃COONa); содержание подвижных форм калия – по Кирсанову; гранулометрический состав – методом лазерной дифракции (Воробьева, 1998).

Радионуклиды ¹³⁷Cs и ²³⁹Pu вносили в одну воздушно-сухую навеску почв, ⁹⁰Sr и ²³⁷Np – в отдельные навески. Масса каждой навески составляла 20 г. Азотнокислые растворы, содержащие радионуклиды, внесены в минимальных объемах в следующие концентрации (в скобках указаны активности внесенных меток): ¹³⁷Cs – 0.1 мл (6000 Бк), ⁹⁰Sr – 0.5 мл (2000 Бк), ²³⁹Pu – 0.03 мл (1500 Бк), ²³⁷Np – 0.3 мл (3.3 × 10⁻⁵ г/мл). В почвы с внесенными радионуклидами регулярно добавляли дистиллированную воду в количестве около 4 мл, добиваясь влажной консистенции, и тщательно перемешивали. По мере высыхания воду добавляли снова. Перемешивание длилось 4 месяца.

Последовательная экстракция форм нахождения радионуклидов проводилась с использованием схемы, приведенной в табл. 2 (Ф.И. Павлоцкая и др., 2003; Горяченкова и др., 2005). Экстракция форм радионуклидов проводили однократно из навески 2 г, соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 10, время контакта – 1 ч при комнатной температуре.

Удельные активности ¹³⁷Cs в почвенных вытяжках измеряли на гамма-спектрометре “Сap-beta” с широкополосным германиевым блоком детектирования, ⁹⁰Sr и ²³⁹Pu – на альфа-бета радиометре “УМФ-2000” из отдельных аликвов почвенных вытяжек; Активность ²³⁷Np определяли мембранно-люминесцентным методом с использованием кристаллофосфоров и последующим измерением на фотометрическом анализаторе ЛФФ-5 (Новиков и др., 2009).

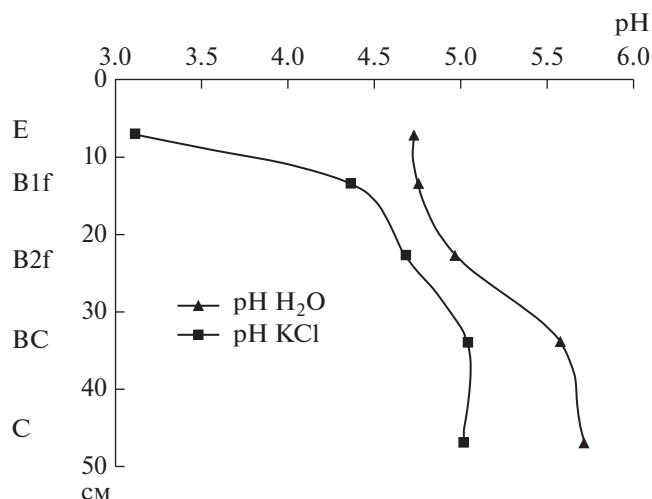


Рис. 1. pH H₂O и pH KCl в почве.

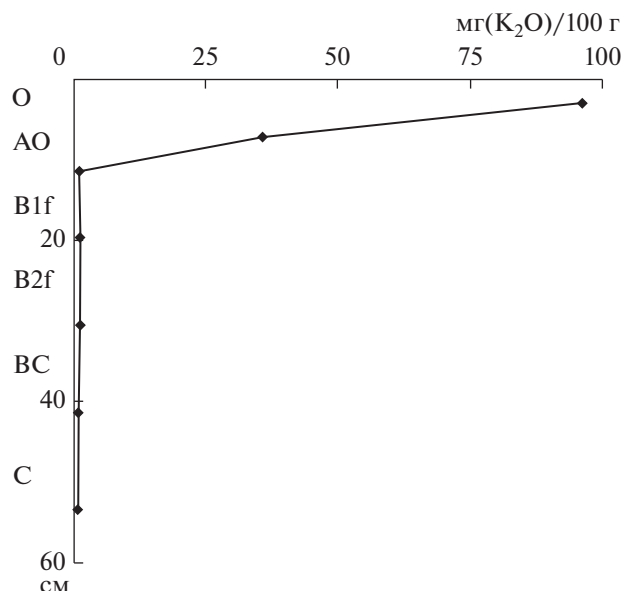


Рис. 2. Профильное распределение подвижных форм калия в почве.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Физико-химические параметры образцов

Физико-химические характеристики исходных образцов подзола приведены в табл. 3, на рис. 1 и 2. Почвы обладают кислой средой, pH водных вытяжек составляют в горизонтах E, V1f и C 4.1, 5.0 и 5.8 соответственно, значения pH солевых суспензий приведены на рисунке 1 (рис. 1). Гидролитическая кислотность, характеризующая общую кислотность почвы, имеет более низкие значения и составляет в горизонтах E, V1f и C 3.1, 4.5 и 0.9 ммоль/100 г соответственно. По значениям актуальной и гидролитической кислотности изучаемые почвы относятся к сильноокислым.

В исследуемом типе почв четко выражена элювиально-иллювиальная дифференциация профиля по содержанию органического вещества с выносом его из элювиального подзолистого горизонта и накоплением в иллювиальном горизонте V1f (табл. 3). Почва относится к подзолам иллюви-

ально-среднегумусовым, так как содержание гумуса в горизонте V1f находится в пределах 1–3%, при этом органическое вещество представлено в основном низкомолекулярными органическими соединениями неспецифической природы и фульвокислотами (Морозова и др., 2008) и характеризуется легким гранулометрическим составом, что является типичным признаком для подзолов. В целом, почву фоновой площадки можно охарактеризовать как обладающую кислой реакцией среды, бедную органическим веществом, обменными катионами и илом, что характерно для подзолов северных регионов Кольского полуострова (Копчик и др., 2007; Попова и др., 2020).

Исходная активность радионуклидов в изученных образцах фоновой площадки КоАЭС не превышает фоновых значений, за исключением ^{239,240}Pu (табл. 3). По литературным данным активность радионуклидов в почвах Северного по-

Таблица 3. Некоторые физико-химические характеристики почв и содержание радионуклидов

Горизонт (глубина, см)	Плотность сложения, г/см ³	Гумус	Ил (<0.001 мм)	Гидролитическая кислотность, ммоль/100 г	Подвижный К, мг/100г	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	^{239,240} Pu
		%				Бк/кг		
E (5–10)	1.5	0.4	1.0	3.1	0.7	7.2	3.7	—
V ₁ f (10–18)	1.36	1.4	1.4	4.5	1.0	2.3	2.9	10.7
V ₂ f (18–30)	1.65	1.3	1.3	2.1	0.8	0.9	—	—
BC (30–40)	1.69	0.1	1.2	1.1	0.8	0.8	—	—
C (40–54)	1.78	0.1	1.5	0.9	0.6	0.9	3.0	—

* Прочерк означает, что измерение удельной активности в этом горизонте не проводилось.

Таблица 4. Результаты эксперимента по внесению растворов изотопов в почвенные образцы

Радионуклид	Горизонт	Фракция	Активность, Бк	Погрешность, Бк	Доля фракции, %	Химический выход, %
^{137}Cs	E	F1	8.3	0.3	3	92.7
		F2	38.9	1.4	14	
		F3	16.7	0.6	6	
		F4	64.0	4.0	23	
		F5	150.2	9.0	54	
	B1f	F1	2.1	0.1	1	68.6
		F2	28.8	1.0	14	
		F3	26.8	0.9	13	
		F4	113.2	3.8	55	
		F5	35.0	1.4	17	
	C	F1	22.4	0.9	9	83.1
		F2	59.8	2.4	24	
		F3	54.9	2.2	22	
		F4	72.3	2.2	29	
		F5	39.9	1.5	16	
$^{239,240}\text{Pu}$	E	F1	2.0	0.3	3.0	88.3
		F2	16.6	2.5	25.0	
		F3	13.2	2.0	20.0	
		F4	19.9	3.0	30.0	
		F5	13.9	2.1	21.0	
	B1f	F1	0.5	0.1	1.0	64.9
		F2	18.5	2.8	38.0	
		F3	11.7	1.8	24.0	
		F4	15.6	2.3	32.0	
		F5	2.4	0.4	5.0	
	C	F1	1.7	0.3	3.0	77.2
		F2	12.7	1.9	22.0	
		F3	20.9	3.1	36.0	
		F4	15.6	2.3	27.0	
		F5	7.0	1.0	12.0	
^{90}Sr	E	F1	58.3	8.7	64.0	91.1
		F2	16.4	2.5	18.0	
		F3	7.3	1.1	8.0	
		F4	4.6	0.7	5.0	
		F5	4.6	0.7	5.0	
	B1f	F1	34.7	5.2	51.0	68.0
		F2	13.6	2.0	20.0	
		F3	10.9	1.6	16.0	
		F4	8.2	1.2	12.0	
		F5	0.7	0.1	1.0	
	C	F1	50.0	7.5	61.0	82.0
		F2	14.8	2.2	18.0	
		F3	7.4	1.1	9.0	
		F4	5.7	0.9	7.0	
		F5	3.3	0.5	4.0	

Таблица 4. Окончание

Радионуклид	Горизонт	Фракция	Активность, Бк	Погрешность, Бк	Доля фракции, %	Химический выход, %
²³⁷ Np	E	F1	0.0000005960	0.000000029800	40	90.3
		F2	0.0000004321	0.000000021605	29	
		F3	0.0000000745	0.000000003725	5	
		F4	0.0000000298	0.000000001490	2	
		F5	0.0000003427	0.000000017135	23	
	B1f	F1	0.0000002925	0.000000014625	25	70.9
		F2	0.0000003276	0.000000016380	28	
		F3	0.0000002457	0.000000012285	21	
		F4	0.0000001755	0.000000008775	15	
		F5	0.0000001170	0.000000005850	10	
	C	F1	0.0000005632	0.000000028160	44	77.6
		F2	0.0000002304	0.000000011520	18	
		F3	0.0000001152	0.000000005760	9	
		F4	0.0000002816	0.000000014080	22	
		F5	0.0000000896	0.000000004480	7	

лушария, сформированная вследствие глобальных выпадений, колеблется в следующих пределах: ⁹⁰Sr – 5–12; ¹³⁷Cs – 3–10; ²³⁹, ²⁴⁰Pu – 0.2–2 и ²³⁷Np – до 1 Бк/кг (Павлоцкая и др., 1985; Novikov, 2010, Лавринович и др., 2014).

Результаты изучения форм нахождения радионуклидов, внесенных в разные генетические горизонты подзола

В табл. 4 приведены результаты, полученные при экспериментальном изучении форм нахождения радионуклидов в трех генетических горизонтах иллювиально-железистого подзола. В водной вытяжке содержание радионуклидов изменяется в ряду: ⁹⁰Sr (51–64%) > ²³⁷Np (25–44%) > ¹³⁷Cs (1–9%) ≥ ²³⁹Pu (1–3%). Содержание ¹³⁷Cs в водной вытяжке из разных горизонтов в целом оказалось выше, чем в почвах Европейской части России, при этом наиболее высокий результат получен для почвообразующей породы (горизонт C). Известно, что конкурентами ¹³⁷Cs за связь с почвенно-поглощающим комплексом (ППК) в подзолах являются, в первую очередь, ионы K⁺ (рис. 2). Это подтверждается и в нашем эксперименте: вниз по профилю почвы количество подвижного калия убывает, наименьшее его количество найдено в горизонте C, в то время как содержание не только водорастворимого, но и обменного ¹³⁷Cs в этом горизонте увеличивается (табл. 3).

В водорастворимой форме аналогично ¹³⁷Cs найдено незначительное количество ²³⁹Pu (1–3%). Основным процессом, определяющим поведение ²³⁹Pu в составе водорастворимой формы, является

гидролиз, в результате которого образуются продукты, способные поглощаться в разной степени прочности органоминеральной фазой почвы по необменному механизму (Павлоцкая, 1997). Наименьшее количество плутония в водорастворимой форме отмечено в иллювиальном горизонте (B1f), что, вероятно, связано с некоторой обогащённостью этого слоя почвы компонентами, способствующими более прочному закреплению ²³⁹Pu, а именно аморфными оксидами Fe и Al, органическим веществом и глинистыми минералами. Содержание ²³⁹Pu в водной вытяжке в эксперименте превысило известные на данный момент в литературе концентрации этого элемента в водорастворимой форме других типов почв (табл. 1). Это может свидетельствовать о весьма высокой миграционной подвижности, что может привести к повышенной доступности растениям ²³⁹Pu в подзолах. В отличие от ¹³⁷Cs и ²³⁹Pu, ⁹⁰Sr и ²³⁷Np во всех изученных генетических горизонтах подзола обнаружены преимущественно в водорастворимом состоянии, что указывает на высокую подвижность этих радионуклидов в данном типе почв. Для всех радионуклидов характерно снижение содержания в водной вытяжке из иллювиального горизонта B1f, что указывает на удерживающую роль органического вещества и аморфных оксидов Fe и Al, характерных для этого горизонта (табл. 4). Найденный в эксперименте процент водорастворимой формы ¹³⁷Cs превышает значения, известные по литературе для других почв в 2–5 раз, ²³⁹Pu – в 3–5 раз, ⁹⁰Sr – в 3–4 раза, однако по ²³⁷Np – превышает незначительно.

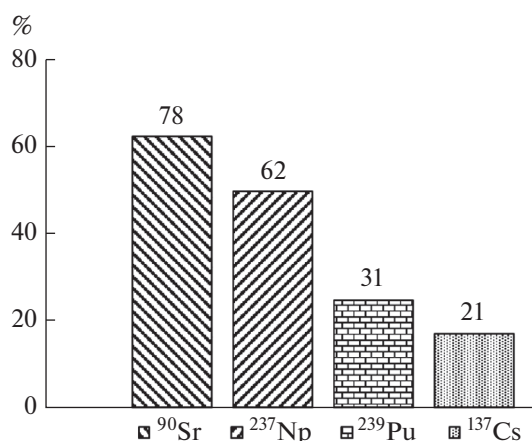


Рис. 3. Формы нахождения радионуклидов в доступных (водорастворимой и обменной) формах, %.

По доле ^{239}Pu , ^{90}Sr и ^{237}Np в водной вытяжках изученные генетические горизонты подзола располагаются в следующем порядке: $E \approx C > B1f$, а содержание ^{137}Cs выше в горизонте С по сравнению с горизонтами Е и В1f, что указывает на увеличение относительной подвижности этого радионуклида в нижней части почвенного профиля (табл. 4).

В обменной форме доля радионуклидов в генетических горизонтах подзола существенно выше, чем в других типах почв. В этой форме значительное количество ^{239}Pu найдено в горизонте В1f (38%), что вероятно обусловлено вхождением радионуклида в состав легкорастворимых органических низкомолекулярных соединений и фульвокислот, которые способствуют его миграции вниз по почвенному профилю. В результате в составе более прочносвязанных форм (кислоторастворимой и остатке) найдено всего 37–51% ^{239}Pu , что существенно ниже, чем по литературным данным фиксировано в дерново-подзолистых, черноземах и серых лесных почвах. Таким образом, в эксперименте показано, что в подзолах ^{239}Pu гораздо более подвижен, чем других типах почв России. В обменной форме подзолов найдено также более высокое содержание ^{90}Sr , ^{237}Np (18–29%) и ^{137}Cs (14–24%) по сравнению с активностью этих радионуклидов в составе обменной формы других типов почв.

Водорастворимую и обменную формы радионуклидов можно объединить в группу “доступные”. Радионуклиды, входящие в состав этих форм, могут поглощаться растениями, а также они достаточно мобильны и при определенных условиях переходят из одной формы в другую: обменная форма представляет собой главное депо для пополнения водорастворимой (Filgueiras et al., 2002; Федотов, Спиваков, 2011). Учитывать

количество радионуклидов, находящихся в составе этих двух форм, особенно важно с экологической точки зрения, так как они могут накапливаться растительностью, мигрировать по пищевым цепочкам либо вниз по почвенному профилю, достигая грунтовых вод и в конечном случае попадать в организм человека. На рис. 3 представлены усредненные значения концентраций радионуклидов в доступной растениям форме. Порядок расположения радионуклидов по проценту присутствия в доступных формах, уменьшается в эксперименте аналогично их водорастворимой форме: $^{90}\text{Sr} > ^{237}\text{Np} > ^{239}\text{Pu} > ^{137}\text{Cs}$. Полученная закономерность не противоречит литературным данным как для дерново-подзолистых почв, так и для почв других типов.

Для всех радионуклидов наблюдается более высокое содержание подвижной формы в иллювиальном горизонте В1f по сравнению с вышелегающим горизонтом, а для ^{239}Pu и ^{137}Cs отмечена тенденция увеличения их содержания и в горизонте С (табл. 4). В эту форму переходят радионуклиды, преимущественно связанные с аморфными оксидами и гидроксидами металлов (Al, Fe, Mn и др.), органическим веществом и другими соединениями (табл. 2). Таким образом, экспериментально установлено, что содержание радионуклидов в водорастворимой, обменной и подвижной формах в иллювиально-железистом подзоле выше, чем в других типах почв.

В составе малоподвижных и неподвижных (кислоторастворимая и остаток) форм доля радионуклидов в подзолах изменяется в следующем порядке: ^{137}Cs (45–77%) $>$ ^{239}Pu (37–51%) $>$ ^{237}Np (25–29%) $>$ $>$ ^{90}Sr (10–13%), что ниже, чем в других типах почв и указывает на потенциально повышенную подвижность радионуклидов в подзолах (табл. 1). По генетическим горизонтам в труднорастворимой форме высокое содержание ^{137}Cs (54%) найдено в горизонте Е, что, по всей вероятности, связано с обедненностью подзолистого горизонта полуторными оксидами и органическим веществом, из-за отмытости минеральных частиц почвы от пленок этих соединений. Это обстоятельство приводит к тому, что ^{137}Cs имеет доступ к глинистым минералам и входит в межпакетное пространство кристаллической решетки минералов почвы, в большей степени, чем в горизонте В1f и С.

Установленные экспериментальным путем особенности показали, что поведение радионуклидов в иллювиально-железистых подзолах определяется физико-химическими особенностями почв: кислой реакцией среды, повышающей подвижность радионуклидов, низким содержанием органического вещества и преобладанием подвижных фульвокислот в его составе, низким содержанием илистых частиц, в составе которых в

Таблица 5. Содержание радионуклидов в почвах, Бк/кг

Горизонт, (глубина, см)	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	^{239,240} Pu
Е (5–10)	7.2	3.7	–
В _{1f} (10–18)	2.3	2.9	10.7
С (40–54)	0.9	3.0	–

основном сосредоточены глинистые минералы, обладающие высокой поглотительной способностью. Наиболее прочно сорбируются подзолами ¹³⁷Cs и ²³⁹Pu, ²³⁷Np и ⁹⁰Sr более подвижны и легко-растворимы, поэтому последние два радионуклида представляют наибольшую опасность при загрязнении ими природной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые было проведено экспериментальное исследование форм нахождения техногенных радионуклидов в подзолах района расположения КоАЭС посредством искусственного внесения радиоизотопов в почвенные образцы. Оно показало, что в доступных формах их содержание уменьшается в ряду ⁹⁰Sr > ²³⁷Np > ²³⁹Pu > ¹³⁷Cs. Для всех радионуклидов найдены их более высокие доли содержания в водорастворимой и обменной формах по сравнению с другими почвами Европейской части России. В кислоторастворимой и прочносвязанной формах в иллювиально-железистых подзолах фиксируется меньшая доля радионуклидов, чем в других типах почв.

Метод искусственного внесения радионуклидов в лабораторных условиях имеет некоторую условность: после внесения добавок в почвенные образцы прошло 4 мес., и не исключено, что в будущем подвижность радионуклидов в них может снизиться. Тем не менее, полученные результаты позволяют судить о сравнительном поведении радионуклидов в разных типах почв и оценить влияние природных факторов на особенности их миграции в объектах природной среды.

В условиях бедности иллювиально-железистых подзолов органическим веществом, обменными катионами и глинистыми минералами техногенные радионуклиды могут проявить в них значительно большую подвижность, чем в ранее изученных почвах России. Соответственно, возникает повышенный риск накопления радионуклидов растительностью, а также на возможность их поступления в грунтовые воды и миграции по пищевым цепям в северных экосистемах.

Эксперимент показал, что физико-химические свойства почв (гранулометрический и химический состав генетических горизонтов почв, содержание и свойства органического вещества, определяющие тип почв), а также химические свойства самих радионуклидов определяют их

поведение в почвах. Таким образом, при долгосрочном прогнозировании геохимического поведения изученных в работе радионуклидов в подзолах северных Арктических регионов следует учитывать потенциальную опасность поступления их в биогеоценозы, связанную с высокой подвижностью радионуклидов в этих типах почв, особенно в первые месяцы после загрязнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-34-90103.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексахин Р.М. (1992) *Сельскохозяйственная радиэкология*. М.: Экология, 400 с.

Бобовникова Ц.И., Вирченко Е.П., Коноплев А.В. (1990) Химические формы нахождения долгоживущих радионуклидов и их трансформация в почвах зоны аварии на ЧАЭС. *Почвоведение*. (10), 20–25.

Васильева А.Н., Круглов С.В., Козьмин Г.В. (2008) Содержание в почве и подвижность техногенных радионуклидов в районе размещения регионального хранилища радиоактивных отходов. *Радиационная биология. Радиэкология*. 48(1), 102–109.

Воробьева Л.А. (1998) Химический анализ почв. Изд. Московского университета, 272 с.

Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Кларк С.Б., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. (2005) Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды. *Радиохимия*. 47(6), 550–555.

Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Кузовкина Е.В., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. (2009) Изучение связи радионуклидов с коллоидным веществом почвенных растворов. *Радиохимия*. 51(2), 178–186.

Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Рылеева В.С. (2013) Миграционная подвижность плутония и америция в почвах в зависимости от добавок природных и модифицированных органических соединений. *Радиохимия*. 55(6), 553–560.

Копчик Г.Н., Лукина Н.В., Смирнова И.Е. (2007) Влияние атмосферного промышленного загрязнения на состав почвенных растворов подзолов. *Почвоведение*. (2), 223–234.

Кундузбаева А.Е., Кабдыракова А.М., Лукашенко С.Н., Ларионова Н.В. (2016) Формы нахождения ⁹⁰Sr в почвах испытательной площадки боевых радиоактивных веществ на семипалатинском испытательном полигоне. *Современные проблемы науки и образования* (4). URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25081> (дата обращения: 11.01.2021)

Лавринович Е.А., Горяченкова Т.А., Абрамова А.В. (2014) Формы нахождения нептуния в почвах. *Радиохимия*. 56(2), 184–188.

Морозова О.В., Заугольнова Л.Б., Исаева Л.Г., Костина В.А. (2008) Классификация бореальных лесов севера Европейской России. *Растительность России*. 1(13), 61–81.

Новиков А.П., Лавринович Е.А., Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И. (2009) Люминисцентный анализ подземных вод Карачаевского ореола загрязнения на

- содержание и формы нахождения в них нептуния. *Радиохимия*. **51**(5), 469-472.
- Павлоцкая Ф.И. (1974) *Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах*. М.: Атомиздат, 215 с.
- Павлоцкая Ф.И., Федорова З.М., Емельянов В.В. (1985) Содержание плутония в почвах Советского союза. *Атомная энергия*. **59**(5), 382-383.
- Павлоцкая Ф.И. (1997) Поведение плутония в почвах уральского региона. *Экология*. (4), 268-272.
- Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Новиков А.П., Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Струков В.Н., Шишкунова Л.В., Мясоедов Б.Ф. (2003) Формы нахождения и миграционное поведение Pu и Am в пойменных почвах и донных отложениях реки Енисей. *Радиохимия*. **45**(5), 471-478.
- Попова М.Б., Манахов Д.В., Кизеев А.Н., Ушамова С.Ф., Липатов Д.Н., Чирков А.Ю., Орлов П.С., Мамихин С.В. (2020) Содержание и распределение ¹³⁷Cs в подзолах в районе расположения Кольской атомной электростанции. *Почвоведение*. (7), 891-900.
- Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. (2015) Миграция в почве и поглощение растениями продуктов мирного ядерного взрыва в Пермской области. *Радиационная биология. Радиоэкология*. **55**(1), 71-81.
- Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н. (2005) Роль химии в реабилитации сельхозугодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению. *Российский химический журнал*. (3), 26-34.
- Семенков И.Н., Усачева А.А., Мирошников А.Ю. (2015) Распределение цезия-137 глобальных выпадений в таежных и тундровых катенах бассейна реки Обь. *Геология рудных месторождений*. **57**(2), 154-173.
- Федотов П.С., Спиваков Б.Я. (2008) Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях. *Успехи химии*. **77**(7), 690-703.
- Филонова А.А., Серёгин В.А. (2014) Миграция техногенных радионуклидов в почвах и донных отложениях прибрежной полосы пункта временного хранения СевРАО и ее влияние на возможное загрязнение морской акватории. *Гигиена и санитария*. (2), 18-22.
- Фридланд В.М., Иванова Е.Н. (1977) Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 225 с.
- Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* (4), 823-857.
- Goryachenkova T.A., Pavlotskaya F.I., Myasoedov B.F. (1991) Forms of occurrence of plutonium in soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147**(1), 153-157.
- Novikov A.P. (2010) Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects. *Geochem. Int.* **48**(13), 1263-1388.
- Novikov A.P., Goryachenkova T.A., Sobakin P.I., Kazinskaya I.E., Ryleeva V.S. (2016) Speciation of plutonium and americium in the soils affected by Kraton-3 accidental underground nuclear explosion in Yakutia (Russia). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **307**(1), 691-697.