

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 6, 2021

Памяти Эрика Михайловича Галимова (29.07.1936–23.11.2020)	483
Особенности изотопно-геохимического состава углерода нефти месторождений Южно-Татарского свода <i>И. П. Косачев, Г. П. Каюкова, М. Р. Якубов, Б. В. Успенский</i>	487
Возраст образования дайкового комплекса в дунитовом “ядре” каменушенского клинопироксенит-дунитового массива (платиноносный пояс Урала, Средний Урал) <i>С. Ю. Степанов, А. В. Кутырев, Е. Н. Лепехина, Л. Н. Шарпенюк, А. В. Антонов, М. Э. Кутырева</i>	499
Плейстоценовые отложения подводной континентальной окраины юго-западной Африки <i>М. А. Левитан, Т. А. Антонова, А. В. Кольцова, К. В. Сыромятников</i>	518
Роль ледяного покрова в формировании химического состава донных осадков восточносибирского шельфа <i>А. С. Астахов, И. А. Калугин, Ши Сюефа, К. И. Аксентов, А. В. Дарьин, Ху Лимин, В. В. Бабич, М. С. Мельгунов, В. В. Плотников</i>	526
Возможные источники поступления химических элементов в грязевые вулканы Булганакского сопочного поля (Крым) <i>А. Е. Козаренко, Ю. Л. Мельчаков, В. Т. Суриков</i>	541
Полуэмпирическая диффузионная модель смыва радионуклидов с загрязненных водосборов и ее проверка на основе данных мониторинга рек Фукусимы и Чернобыля <i>А. В. Коноплев, В. И. Канивец, О. М. Жукова, М. Г. Герменчук, Г. А. Деркач</i>	550
Геохимические особенности торфяных залежей олиготрофных болот южно-таежной зоны Западной Сибири <i>Е. Э. Веретенникова, И. В. Курьина, Е. А. Дюкарев, Е. А. Головацкая, С. В. Смирнов</i>	562

ПАМЯТИ ЭРИКА МИХАЙЛОВИЧА ГАЛИМОВА (29.07.1936–23.11.2020)

DOI: 10.31857/S001675252106008X



Памяти Эрика Михайловича Галимова
(29.07.1936–23.11.2020)

23 ноября на 85-м году ушел из жизни Эрик Михайлович ГАЛИМОВ – выдающийся учёный в области геохимии, создатель научной школы “Глобальный цикл углерода: мантия–кора–океан–атмосфера”, автор более 500 научных публикаций, в том числе 5 монографий, член национальных и зарубежных академий, многих научных обществ и ассоциаций, почетный доктор отечественных и зарубежных университетов, кавалер Орденов Почета (1999) и Знак Почета (1986), медали Альфреда Трейбса Международного геохимического общества (2004), Золотой медали им. В.И. Вернадского (2018), лауреат премии имени

В.И. Вернадского (1984), Государственной премии Российской Федерации (2016).

Эрик Михайлович Галимов родился 29 июля 1936 г. во Владивостоке, в 1959 г. окончил Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина (МИНХиГП; ныне Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина) с квалификацией “горный инженер–геофизик”. Трудовую деятельность Эрик Михайлович начал инженером в тресте “Спецгеофизика” Мингео СССР, где с 1960 по 1963 гг. руководил Прикаспийской геофизической экспедицией в Западном Казахстане. В 1963 г. он создал и до 1972 г. руководил проблемной лабораторией масс-спектрометрии в МИНХиГП. Ему впервые удалось выявить геохимическую специализацию нефтей и вмещающих пород в различных месторождениях, и на этих материалах в 1965 г. Эрик Михайлович защитил кандидатскую диссертацию на тему “Применение масс-спектрометрии для изучения влияния процессов поверхностного выщелачивания на изотопный состав углерода карбонатов”. В 1970 г. он защитил докторскую диссертацию “Геохимия стабильных изотопов углерода”.

Эти работы Э.М. Галимова привлекли большое внимание научной общественности, и в 1973 г. академик А.П. Виноградов пригласил его в Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ГЕОХИ). С этого времени вся жизнь Эрика Михайловича была связана с ГЕОХИ. В нём он основал и руководил лабораторией геохимии углерода, где создал научную школу органической и неорганической геохимии углерода, воспитал многих кандидатов и докторов наук. Одновременно Э.М. Галимов многие годы читал на геологическом факультете Московского государственного университета (МГУ) курс лекций по геохимии углерода и был избран почётным профессором Московского университета. С 1992 по 2015 гг. руководил Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН в качестве директора, а затем в качестве научного руководителя.

Из воспоминаний: “Я пришел в Институт по инициативе Александра Павловича Виноградова.

Занимался я геохимией изотопов углерода. Это прекрасный инструмент, чтобы внедряться в самые разные области... Но мне сильно не повезло: время выпало страшное для института, для науки. Тяжелейшее время. Я пишу эти строки, сидя за столом, который был рабочим столом в кабинете Александра Павловича Виноградова. Здесь почти ничего не изменилось с тех пор, когда я впервые вошел сюда на прием к Александру Павловичу. Те же дубовые панели стен, то же зеленое сукно на длинном столе заседаний. Только жизнь стала неузнаваемо другой. Я начал работу в качестве директора ГЕОХИ в декабре 1992 г. Это был пик разрухи. Число сотрудников к концу 1992 г. сократилось с обычных 1200 до 850. Зато я могу спокойно и с чувством выполненного долга смотреть на портрет Александра Павловича Виноградова, висящий на стене напротив”.

Эрик Михайлович Галимов был избран академиком РАН в 1994 г. по Отделению геологии, геофизики, геохимии и горных наук. В период 2002–2013 гг. был членом Президиума РАН. Он был также членом бюро Отделения наук о Земле РАН, председателем Научного совета РАН по проблемам геохимии, председателем Комитета по метеоритам РАН, членом Бюро Совета РАН по космосу, членом Океанографической комиссии РАН, председателем комиссии РАН по изучению научного наследия академика В.И. Вернадского. На всех этих постах он проявлял большую активность и привнес много нового в работу каждой организации.

В 1998 г. Э.М. Галимов был избран иностранным членом Академии наук и литературы г. Майнц (Германия), а в 2002 г. избран почетным членом Академии наук Республики Башкортостан и в Академию горных наук. С 2000 по 2004 годы был Президентом Международной ассоциации геохимии и космохимии.

С 2005 г. Эрик Михайлович Галимов был главным редактором журнала Геохимия и вывел этот журнал и его англоязычную версию (*Geochemistry International*) в число мировых лидеров в области геохимии. Он был также членом редколлегий международных журналов *Chemical Geology*, *Astrobiology*, *Isotopes in Health and Environmental Studies*.

Эрик Михайлович Галимов является автором нескольких изобретений и одного открытия (“Ядерно-спиновый изотопный эффект”, совместно А.Л. Бучаченко, Ю.Н. Молиным и Р.З. Сагдеевым). Им опубликованы монографии “Геохимия стабильных изотопов углерода” (1968), “Изотопы углерода в нефтегазовой геологии” (1973), “Исследования органического вещества и газов в осадках дна океанов” (1976), “Природа биологического фракционирования изотопов” (1981), “Феномен жизни. Между равновесием и нелинейно-

стью. Происхождение и принципы эволюции” (2001), “Замыслы и просчеты. Фундаментальные космические исследования в России последнего двадцатилетия. Двадцать лет бесплодных усилий” (2010, 2-е дополненное издание 2013), “Origin of the Moon. New Concept. Geochemistry and Dynamics” (совместно с А.М. Кривцовым). Под его редакцией вышли два тома монографии “Проблемы зарождения и эволюции биосферы” (2008, 2012). Три монографии переведены на английский язык и изданы в США.

Невозможно переоценить вклад Эрика Михайловича в сохранение и популяризацию наследия великого ученого В.И. Вернадского. Под его редакцией к 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского было издано его полное собрание сочинений в 24 томах.

Основные достижения Эрика Михайловича Галимова связаны с изотопно-геохимическим изучением органического вещества и математическим моделированием эволюции осадочных бассейнов, с изучением происхождения алмазов, с исследованием допланетной стадии развития Солнечной системы, с происхождения и химической эволюцией Земли и Луны.

Э.М. Галимов создал гипотезу образования Земли и Луны как пары небесных тел, – примерно по той же модели, что и двойные звезды, из газопылевого облака. Сжатие этого газопылевого образования приводит к адиабатическому повышению температуры его внутренних частей и испарению частиц, в том числе железа. Согласно этой гипотезе, Луна отделилась от газопылевого облака 50–70 млн лет после начала возникновения Солнечной системы. Тогда же образовался и зародыш Земли, которая впоследствии увеличила свою массу путем приращения оставшегося газопылевого материала.

Для подтверждения своей модели, Эрик Михайлович в последние годы, совместно с японскими учёными, провел исследования изотопного состава железа в лунных образцах, доставленных на Землю Советской станцией Луна-24. Изотопный состав железа в лунных образцах оказался легче ожидавшегося, близким к изотопному составу хондритов, что явилось подтверждением его гипотезы. Большие надежды Э.М. Галимов возлагал на миссию “Фобос”, одним из разработчиков которой он являлся. К сожалению, как мы знаем, эта программа оказалась неуспешной.

Эрик Михайлович разработал изотопно-фракционный метод выявления нефтематеринских пород, давших начало образованию нефтяных залежей, сформировал концепцию газообразования на первых стадиях превращения гумуса. Это стало объяснением того, каким образом в Запад-

ной Сибири были образованы большие скопления газа.

В 70-х годах под руководством Эрика Михайловича Галимова были получены уникальные экспериментальные данные по распределению изотопов углерода в органических молекулах и предложен новый метод распознавания биогенных и абиогенных соединений, было создано представление о внутримолекулярных изотопных эффектах. Развивая это направление, было установлено явление термодинамически упорядоченного распределения изотопов в биомолекулах.

Эти работы Э.М. Галимова оказались востребованными в международной программе Deep Sea Drilling Project (DSDP), организованной в 1960-х годах для проверки спрединга океанов. Эрик Михайлович принял участие в нескольких рейсах *Glomar Challenger* и отборе образцов, анализ изотопного состава углерода в которых внёс много нового для понимания формирования океанического дна. Опыт работ в DSDP оказался полезным, когда в 1990 г. он руководил океанографической экспедицией на научно-исследовательском судне «Академик Борис Петров».

С начала 1970-х годов Э.М. Галимов, продолжая пионерские работы А.П. Виноградова, начал систематическое исследование природных алмазов. К этому времени было выполнено всего 20–30 анализов изотопного состава углерода в алмазе, и это исследование было весьма важным для определения изотопного состава углерода мантии. Эрик Михайлович организовал систематическое изучение алмазов из месторождений всего мира, – из различных районов СССР, Африки, Бразилии, Индии, Австралии. Данные по изотопному составу углерода алмазов приобрели систематизированный характер. При этом Э.М. Галимову принадлежит честь важных открытий в этой области. Так, в соавторстве с Н.В. Соболевым, он установил, что в алмазах ультраосновного парагенезиса $\delta^{13}\text{C}$ имеет весьма небольшой диапазон вариаций от -1 до -10% VPDB, что соответствует значениям изотопного состава мантии, где образуются эти алмазы, – тогда как в алмазах эцлогитового парагенезиса эти значения значительно шире, и наиболее изотопно-лёгкие алмазы достигают значений $\delta^{13}\text{C} = -30\%$ VPDB. Последнее является свидетельством вовлечения в процесс алмазообразования органогенного углерода, доставляемого в мантию в составе погружающихся литосферных плит. В дальнейшем, в соавторстве с В.В. Ковальским и Ф.В. Каминским, Э.М. Галимовым были найдены изотопно-лёгкие алмазы перидотитовой ассоциации, при образовании которых происходили процессы изотопного фракционирования. Другие изотопно-легкие разновидности алмаза были им обнаружены среди кар-

бонадо, импактитов и некоторых россыпей Украины; эти разновидности алмаза оказались некимберлитового происхождения.

Исследованиями изотопного состава алмазов Э.М. Галимов занимался до последних дней. Его особое внимание в последнее время было обращено на алмазы из продуктов современных извержений на Камчатке. Само нахождение алмазов в этих породах было настолько неожиданным, что у многих даже возникли сомнения в их природном происхождении. Э.М. Галимов, с присущей ему тщательность в исследованиях, организовал всестороннее, комплексное изучение вулканогенных алмазов, включавшее определения изотопных составов не только углерода, но и азота, а также прецизионные определения примесного состава этих алмазов. Они оказались обогащёнными типично вулканическими газовыми примесями, включая хлор и фтор. В итоге природное образование вулканогенных алмазов было доказано, и были показаны специфические особенности, отличающие их от кимберлитовых и лампроитовых алмазов.

Э.М. Галимов является автором гипотезы о кавитационном происхождении алмазов. Ещё в начале своих исследований алмаза, в ранних 1970-х, он разработал физико-математическую модель такого механизма. Следует отметить, что и здесь проявилась научная тщательность и высочайшая добросовестность Эрика Михайловича. Создав первоначальную модель кавитационного алмазообразования, он представил её в знаменитый «Капичник», на суд крупнейших физиков страны. Хотя после доклада Галимова были высказаны некоторые замечания, но в целом модель получила одобрение, и после небольшой правки в 1973 г. она была опубликована на страницах журнала *Nature*. Даже после этого, далеко не все исследователи принимают возможность реализации процесса кавитации для образования алмазов в природе. Тем не менее, уже в последние годы Э.М. Галимов с сотрудниками экспериментально доказал возможность кавитационного образования алмазов и предположил этот механизм реализуемым в вулканическом процессе.

Эрик Михайлович отличался исключительной широтой и масштабностью знаний и научных интересов, оригинальностью мышления, активной жизненной позицией в решении важнейших научных и практических задач, стоящих перед страной. Невозможно переоценить его вклад в поддержку и развитие отечественной науки, стремление поддерживать её авторитет у нас в стране и за рубежом.

В нем удивительным образом сочеталась деликатность, мягкость, исключительная доброжелательность с несокрушимой принципиальностью,

твердостью в отстаивании своих взглядов и принципов. Он очень много сделал для науки, которой посвятил свою жизнь, став одним из мировых лидеров современной геохимии углерода, одним из самых влиятельных российских геохимиков за всю историю существования науки, автором первой монографии, заложившей основы этого направления науки.

Эрик Михайлович Галимов не был кабинетным ученым, его интересовала организация науки. Он не раз обращался к правительству с просьбами обеспечить всем необходимым для исследований ученых, ратовал за то, чтобы молодые таланты не уезжали, а трудились в отечественных институтах.

Уход из жизни крупнейшего ученого и личности такого масштаба — тяжелейшая потеря не

только для нашего Института, но и для Российской академии наук и всей отечественной науки. Мы глубоко благодарны за все, что он сделал для развития научных исследований в нашей стране и в родном Институте.

Светлая память об Эрике Михайловиче Галимове, выдающемся ученом, мудром руководителе, истинном патриоте, человеке, бесконечно преданного науке, навсегда сохранится в сердцах всех, кто имел счастье встречаться и работать с ним.

Коллектив Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Редколлегия и редакция журнала "Геохимия (Geochemistry International)"

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

© 2021 г. И. П. Косачев^{a, *}, Г. П. Каюкова^a, М. Р. Якубов^a, Б. В. Успенский^{b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420111 Россия

*e-mail: kosachev@iopc.ru

**e-mail: borvadus@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Найдены вариации изотопного состава углерода нефти в различных районах Татарстана в пределах от -32.5 до -28.6% . Установлено, что нефть осадочных пород присводовой части Южно-Татарского свода (ЮТС) характеризуется более легким изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} < -29\%$) по сравнению с нефтью юго-восточного склона ЮТС ($\delta^{13}\text{C} > -29\%$), породы которого отличаются глубинными дизъюнктивными нарушениями. Показано, что нефть с относительно тяжелым изотопным составом углерода отличается большим содержанием серы, наличием значительного количества полярных фракций и более низкой степени катагенной зрелости по сравнению с нефтью относительно легкого изотопного состава. Исходным органическим веществом для нефти ЮТС, независимо от ее изотопного состава, служил сапропелевый материал с примесью бактериального характера, преобразованный в восстановительной среде в глинисто-карбонатных отложениях. Показана особенность состава девонской ($D_2\text{gv}$) нефти Бавлинского месторождения (скважина 475) юго-восточного склона ЮТС. Для нее, наряду с большой долей насыщенных (53%) и ароматических (36%) углеводородов, характерен относительно тяжелый изотопный состав углерода и сублинейный вид кривой изотопно-фракционного распределения компонентов. Аналогичный вид кривой распределения компонентов с тяжелым изотопным составом углерода асфальтенов отмечается и для девонской ($D_3\text{psh}$) нефти Абдрахмановского месторождения (скважины 719 и 312) на купольной части ЮТС, имеющей, в целом, относительно легкий изотопный состав и малое содержание полярных фракций.

Ключевые слова: нефть, изотопный состав углерода, изотопно-фракционные кривые, биомаркеры, осадочные породы, Южно-Татарский свод

DOI: 10.31857/S0016752521060030

ВВЕДЕНИЕ

Латеральная миграция, дальность которой в пределах платформенных территорий составляет 20–170 км (Чахмачев, 1983; Неручев, Смирнов, 2007; Карасева, 2019), не всегда способна обеспечить образование месторождений за счет органического вещества, залегающего в этом радиусе. Дополнительным источником углеводородов могут служить миграционные флюиды, поступающие через нижележащие толщи, включая и разломные зоны пород фундамента (Аширов и др., 2000; Каюкова и др., 2009; Плотникова и др. 2013; Муслимов, Плотникова, 2019). Присутствие таких флюидов в нефтяных залежах может проявиться в виде особенностей изотопно-геохимического состава, приобретенных под влиянием процессов, происходящих в породах с отличающимся литолого-геологическим профилем, а так-

же каталитическими, сорбционными и другими свойствами (Гурко и др., 1987; Родкин, 2002; Косачев и др., 2015).

Примером соприкосновения различающихся пород служат залегающие на территории Республики Татарстан продуктивные отложения средне-верхнепалеозойского осадочного комплекса, которые непосредственно залегают на коре выветривания кристаллического фундамента. Несмотря на незначительную мощность и низкий генерационный потенциал осадочной толщи (709 млн т нефти) на территории республики открыто более 170 нефтяных месторождений в 18 продуктивных горизонтах (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007; Ларочкина, 2008). Нефть Татарстана, согласно биомаркерным исследованиям, представлена единым типом, а исходным органическим веществом для ее генерации

служил преимущественно морской мелководный материал (Петров, 1994; Каюкова и др., 2011; Киселева, Можегова, 2012). В качестве нефтематеринских толщ могут выступать, как предлагают (Гатиятуллин и др., 2005; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Ананьев, 2010), доманиковые кремнисто-карбонатные отложения Татарстана. Но более вероятными в этой роли представляются осадочные толщи за пределами Татарстана. Это – среднефранская и верхнефранско-турнейская карбонатные толщи в пределах Камско-Кинельской системы палеопрогибов (Киселева, Можегова, 2012), либо более глубоко залегающие доманикоиды верхнего девона в смежных депрессиях, например, в Бузулукской впадине, Предуральском прогибе, частично в Мелекесской впадине (Галимов, Камалеева, 2015). Миграция флюидов в этом случае будет проходить из нижележащих нефтегенерирующих толщ в ловушки углеводородов на склонах ЮТС.

В теле фундамента, подстилающего осадочные толщи Татарстана, найдены геофизические аномалии в виде различных коэффициентов отражения и поглощения сейсмических волн, что может указывать на его флюидонасыщенность (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Геохимические исследования подвижного органического вещества докембрийских пород Татарстана позволили установить его генетическую связь с нефтью продуктивных горизонтов осадочных отложений (Каюкова и др., 2012, 2014; Косачев и др., 2014; Муслимов и др., 2019), состав которой изменяется под воздействием процессов, протекающих в коре выветривания фундамента, в ходе восходящей миграции (Галимов, Камалеева, 2015; Камалеева и др., 2014).

Выявление особенностей изотопно-геохимического состава нефти на месторождениях ЮТС, представляется весьма важной научно-практической задачей, решение которой позволит оконтурить вероятные зоны изменения состава и более достоверно прогнозировать свойства нефти. Для обнаружения потенциальных изменений в составе нефти была сформирована коллекция образцов, отобранных из месторождений центральной и восточной частях Татарстана, различающихся глубинным строением пород фундамента (Трофимов, 2014). Для изучения их состава использовался метод изотопной масс-спектрометрии углерода, предложенный Галимовым Э.М. для нефтегазовой геологии (Галимов, 1973). К его достоинствам, наряду с высокой чувствительностью, относится также то, что объектом изучения служит вся масса органического вещества, а не отдельных соединений или структур, входящих в данное вещество, наличие которых может быть случайным. Измерения изотопного состава углерода (ИСУ) нефти изучаемой коллекции были выполнены на масс-спектрометре VG Optima фирмы “Fisons”

в Геохимическом центре ВНИГНИ под руководством М.В. Дахновой. Результаты приведены в величинах $\delta^{13}\text{C}$ (‰) относительно стандарта PDB с погрешностью определения $\pm 0.3\%$.

Изучению состава нефти Татарстана посвящено достаточно много работ с использованием изотопного метода и дополненного биомаркерными исследованиями (Галимов, Фрик, 1985; Каюкова и др., 2009; Галимов, Камалеева, 2015, Карасева, 2019). В них приводятся положительные корреляции генетической связи как между углеводородами нефти из разных месторождений Татарстана, так и с битумоидами подстилающих их пород фундамента, которым отводится вторичная роль. Но при этом изменения состава нефти различных месторождений с точки зрения влияния на него процессов, происходящих в нижележащих породах с неодинаковым глубинным строением, не рассматривались. Актуальность выявления таких закономерностей обусловлена повышением достоверности прогноза нефтепоисковых работ в горизонтах, непосредственно контактирующих с плотными породами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение изотопно-геохимических свойств нефти осадочных отложений Татарстана проводилось на примере 42 образцов, отобранных из промышленно освоенных интервалов осадочных пород юго-восточного, западного склона и присводовой части Южно-Татарского свода (ЮТС), а также юго-восточного склона Северо-Татарского свода (СТС) (таблица). Изотопный состав углерода (ИСУ) образцов, как показали результаты анализа, обогащен легким изотопом ^{12}C , при этом значения ИСУ варьируются от -32.5% до -28.6% . Анализ полученных данных с помощью статистических методов показал следующее (рис. 1). Коэффициент вариации изучаемого массива данных составляет 2.65% при размахе вариации 3.9% (от -32.5 до -28.6%). Доля размаха вариации в среднем значении составляет 13.2%. Более 78% значений ИСУ не превышает величину стандартного среднеквадратичного отклонения (СО) σ , равного 0.9%, от среднего значения -29.9% .

Изменения ИСУ образцов нефти по разрезу изучаемых продуктивных пластов весьма незначительны. На юго-восточном склоне ЮТС нефть каменноугольных пород C_1 с глубиной слегка обогащается легкими изотопами: на Бавлинском месторождении ее состав изменяется от -28.8% (скв. 388, глубина отбора 1184–1187 м) до -30.6% (скв. 3516, глубина 1794–1801 м). Нефть девонских пород D_3 (скв. 313) и D_2 (скв. 475) этого же месторождения по величинам ИСУ различается на 0.6%. Для присводовой части ЮТС также фиксируются слабые вариации изотопного состава

Таблица 1. Характеристика промышленных интервалов осадочных пород Татарстана, из которых отобраны образцы нефти

№ п/п	Месторождение, площадь, номер скважины	Возраст	Интервал отбора, м	Литология пород
1	2	3	4	5
Западный склон ЮТС				
1	Нурлатское, 179	C ₂ yr	960–964	Известняк
2	Нурлатское, 43	D ₃ kn	1900–1907	Песчаник
Присводовая часть ЮТС				
3	Березовская, 7020	C ₁ tt	1196–1200	Карбонаты
4	Березовская, 651	C ₁ bb	1107–1113	Карбонаты
5	Березовская, 27357	C ₁ t	1116–1118	Карбонаты
6	Березовская, 21549	D ₃ dm	1769–1773	Карбонаты
7	Березовская, 21726	D ₃ kn	1780–1782	Карбонаты
8	Березовская, 5816	D ₃ psh	1832–1839	Песчаник
9	Березовская, 101	D ₂ gv	1803–1806	Песчаник
10	Абдрахмановская, 719	D ₃ psh	1581–1607	Песчаник
11	Абдрахмановская, 312	D ₃ psh	1607–1611	Песчаник
12	Абдрахмановская, 9189	D ₃ psh	1624–1665	Песчаник
13	Абдрахмановская, 8855	D ₂ gv	1816–1828	Песчаник
14	Миннибаевская, 9505	D ₃ psh	1715–1727	Песчаник
15	Миннибаевская, 9501	D ₃ psh	1741–1760	Песчаник
16	Миннибаевская, 9515	D ₃ psh	1727–1766	Песчаник
17	Миннибаевская, 3162	D ₃ psh	1779–1810	Песчаник
18	Миннибаевская, 32774	D ₂ gv	1722–1724	Песчаник
19	Миннибаевская, 20 420	D ₂ gv	1827–1828	Песчаник
20	Альметьевская, 2185	D ₃ psh	1595–1598	Песчаник
21	Альметьевская, 20 939	D ₂ gv	1716–1720	Песчаник
22	Альметьевская, 21031	D ₂ gv	1871–1874	Песчаник
23	Северо-Альметьевская, 5637	D ₃ kn+D ₃ psh	1660–1665	Песчаник
24	Северо-Альметьевская, 5625	D ₃ psh	1759–1772	Песчаник
25	Северо-Альметьевская, 32 581	D ₂ gv	1899–1900	Песчаник
26	Северо-Альметьевская, 56 259	D ₂ gv	1872–1874	Песчаник
Юго-восточный склон ЮТС				
27	Матросовское, 182	C ₁ t	1439–1444	Карбонаты
28	Матросовское, 179	D ₃ f	1635–1640	Карбонаты
29	Матросовское, 7221	D ₂ gv	2013–2017	Песчаник
30	Матросовское, 170	D ₂ gv	2171–2197	Песчаник
31	Матросовское, 186	D ₂ gv	1988–1990	Песчаник
32	Матросовское, 176	D ₂ gv	2066–2075	Песчаник
33	Матросовское, 194	D ₂ gv	2309–2315	Песчаник
34	Бавлинское, 388	C ₁ t	1312–1319	Известняк
35	Бавлинское, 3516	C ₁ kz	1794–1801	Известняк
36	Бавлинское, 462	D ₃ fm	1436–1444	Известняк
37	Бавлинское, 305	D ₃ psh	1695–1705	Песчаник
38	Бавлинское, 2697	D ₂ gv	1990–1994	Песчаник
39	Бавлинское, 313	D ₃ psh	1785–1797	Песчаник
40	Бавлинское, 475	D ₂ gv	1874–1881	Песчаник
Юго-восточный склон СТС				
41	Салаушское, 1154	D ₃ kn	1644–1647	Песчаник
42	Салаушское, 1005	D ₃ kn	1696–1698	Песчаник

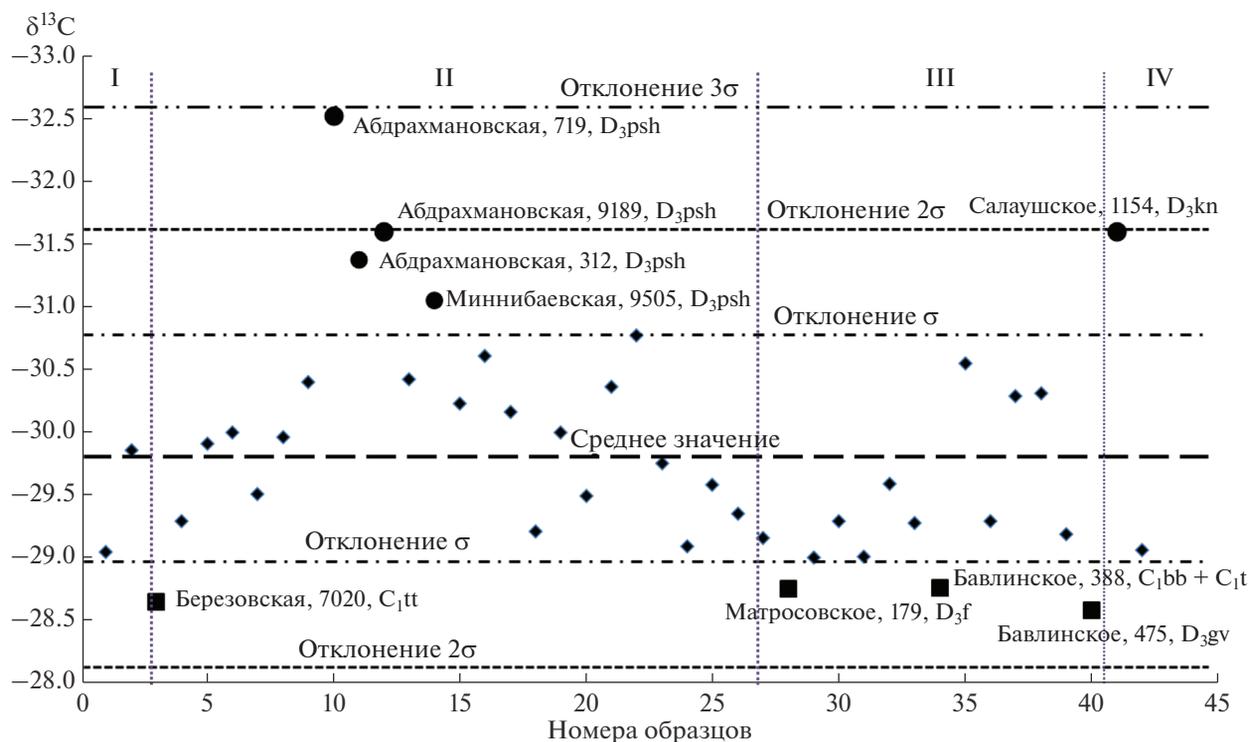


Рис. 1. Распределение нефти осадочных пород Татарстана по величинам ИСУ, где: I – западный склон ЮТС, II – присводовая часть ЮТС, III – юго-восточный склон ЮТС, IV – юго-восточный склон СТС.

ва нефти по глубине залегания (таблица, рис. 1). Так, разброс значений ИСУ для нефти каменноугольных и девонских отложений Березовской площади составляет от -28.7‰ (скв. 7020, глубина отбора 1196–1200 м) до 30.5‰ (скв. 101, глубина отбора 1803–1806 м), соответственно. В случае образцов Абдрахмановской, Миннибаевской, Альметьевской и Северо-Альметьевской площадей вариации ИСУ находятся в интервале от -29.1‰ (скв. 5625 Северо-Альметьевская, глубина отбора 1759–1772 м) до -32.5‰ (скв. 719 Абдрахмановская, глубина отбора 1581–1607 м). При сопоставлении изотопного состава нефти каменноугольных и девонских отложений прослеживается слабая тенденция повышения содержания легких изотопов в составе последней. Такая тенденция наблюдается и для других частей Татарстана. Так, на западном склоне ЮТС изотопный состав нефти Нурлатского месторождения меняется от -29.1‰ (C_{2vg} , скв. 179) до -29.9‰ (D_{3kn} , скв. 43). А вот нефть Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС, наоборот, в пределах кыновского горизонта обогащается с глубиной тяжелым изотопом от -31.6‰ (скв. 1154, глубина отбора 1644–1647 м) до -29.1‰ (скв. 1005, глубина отбора 1696–1698 м).

Для изучаемой коллекции, в целом, прослеживаются незначительные различия (коэффициент вариации равен 2.65) значений ИСУ образцов

нефти, отобранных из промышленных интервалов осадочных пород на различных месторождениях Татарстана. Но следует отметить, что в образцах из присводовой части ЮТС преобладает нефть с относительно более легким изотопом углерода, а из пород юго-восточного склона ЮТС – наоборот, с относительно более тяжелым (табл. 1, рис. 1). Возможно, это связано с влиянием подстилающих пород, различающихся глубинным строением (Трофимов, 2014).

В то же время значения ИСУ нефти 9 скважин (21.4% коллекции) выходят за рамки стандартного отклонения, разница между крайними значениями которых составляет около 3.9‰ (рис. 1). В эту выборку попадают 6 образцов, отличающихся от среднего значения на одну величину стандартного отклонения σ (CO) и три – на две величины σ . Образцы, выходящие за пределы двойного CO (2σ), включающего 7.1% коллекции, обогащены легким изотопом. Два из них отобраны из пашийского горизонта верхнего девона присводовой части ЮТС на Абдрахмановской площади скв. 719 и 9189 (-32.6 и -31.6‰ соответственно). Третий образец относится к кыновскому горизонту верхнего девона Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС скв. 1154 (-31.6‰). Среди образцов, отличающихся на одно стандартное отклонение, два обогащены легким изотопом и отобраны из паший-

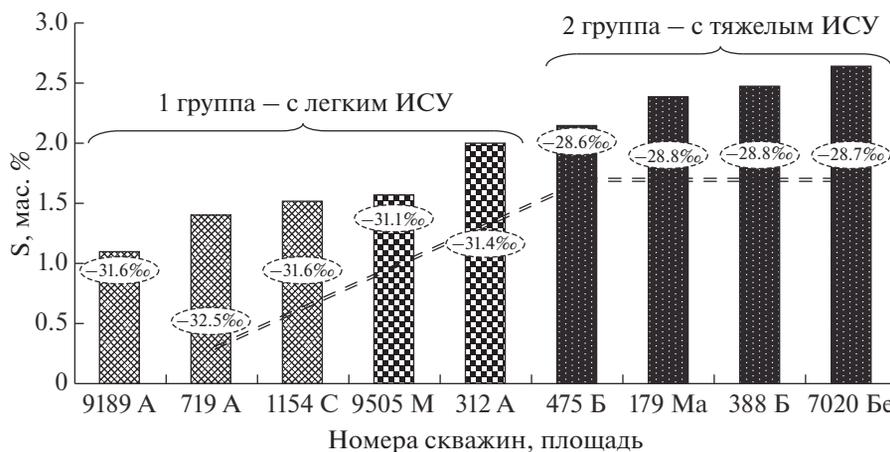


Рис. 2. Содержание серы в образцах нефти Абдрахмановской (А), Салаушской (С), Матросовской (Ма), Миннибаевской (М), Бавлинской (Б), Березовской (Бе) площадей, изотопный состав которых отличается от стандартного отклонения, где \square – с легким ИСУ на 2σ ; \square – с легким ИСУ на σ ; \blacksquare – с тяжелым ИСУ на σ ; (-31.6‰) – значение ИСУ нефти; = = – линия тренда изменения ИСУ в образцах нефти.

ского горизонта верхнедевонских отложений (D_3) скважинами 312 Абдрахмановской и 9505 Миннибаевской площадей, находящихся в присводовой части ЮТС. Четыре других обладают самым тяжелым изотопным составом углерода в представленной коллекции. Интервал ИСУ для них колеблется от -28.6‰ (живетский горизонт верхнедевонских отложений, скв. 475 Бавлинской площади) до -28.8‰ (бобриковский ярус нижнего карбона, скв. 388 Бавлинской площади). К их числу относятся также образцы нефти скв. 7020 турнейского яруса нижнекарбонной толщи присводовой части ЮТС Березовской площади (-28.7‰) и скв. 179 франского яруса верхнего девона Матроской площади юго-восточного склона ЮТС (-28.8‰).

Выходящие за пределы стандартного отклонения 9 образцов нефти были объединены в выборку, а их изотопно-геохимические характеристики использовались для выявления особенностей их состава и свойств путем сопоставительного анализа. Сравнительное изучение образцов, выделяющихся значениями ИСУ, позволит с большей вероятностью выявить их различия. По содержанию изотопа углерода полученную выборку можно разделить на две группы. 1 группа ($\delta^{13}\text{C} < -29\text{‰}$) включает 5 образцов с относительно легким изотопным составом, а 2 группа ($\delta^{13}\text{C} > -29\text{‰}$) – 4 образца с относительно тяжелым. Все образцы 1 группы залегают в песчаных породах верхнего девона D_3 и отобраны скв. 719, 9189, 312 Абдрахмановской и скв. 9505 Миннибаевской площади из пашийского горизонта присводовой части ЮТС, кроме нефти скв. 1154 Салаушской площади, отобранной из кыновского горизонта юго-восточного склона СТС (табл.). Образцы 2 группы извлечены из промышленных интервалов

карбонатных (скв. 179 Матросовская) и песчаных (скв. 475 Бавлинская) пород, а также известковых отложений (скв. 388 Бавлинская), располагающихся на юго-восточном склоне ЮТС. Четвертый образец отобран из карбонатных пород скв. 7020 Березовского месторождения, располагающегося в присводовой части ЮТС.

По величинам плотности образцы обеих групп различаются между собой менее, чем на 6%. Значения этого показателя колеблются в интервале от 0.8601 г/см^3 (скв. 475 Бавлинская, 2 группа) до 0.8973 г/см^3 (скв. 9189 Абдрахмановская, 1 группа) (Каюкова и др., 2009). Большая часть образцов выборки относится, согласно ГОСТ 31378-2009, к нефти 3 типа, и лишь нефть скв. 9505 Миннибаевская (0.8642 г/см^3 , 1 группа выборки) и скв. 475 Бавлинской (0.8601 г/см^3 , 2 группа выборки) – ко 2 типу (Межгосударственный стандарт, 2012). Более существенен разброс образцов по количеству общей серы в их составе. Разница между крайними величинами (из разных групп) достигает двукратной величины (рис. 2). Первая группа представляет собой, согласно ГОСТ 31378-2009, сернистую нефть 2 класса, а вторая группа – высокосернистую нефть 3 класса (Межгосударственный стандарт, 2012). В целом, для всей выборки наблюдается обратная зависимость количества легких изотопов в составе нефти от содержания в ней серы (рис. 2). О способности полярных фракций утяжелять изотопный состав углерода известно (Галимов, Фрик, 1985), но данные о связи ИСУ с количеством серы в составе нефти осадочных пород Татарстана ранее не приводились.

Нефть, как известно, сложная по составу органическая жидкость, свойства которой зависят от степени влияния ее компонентов, различающихся

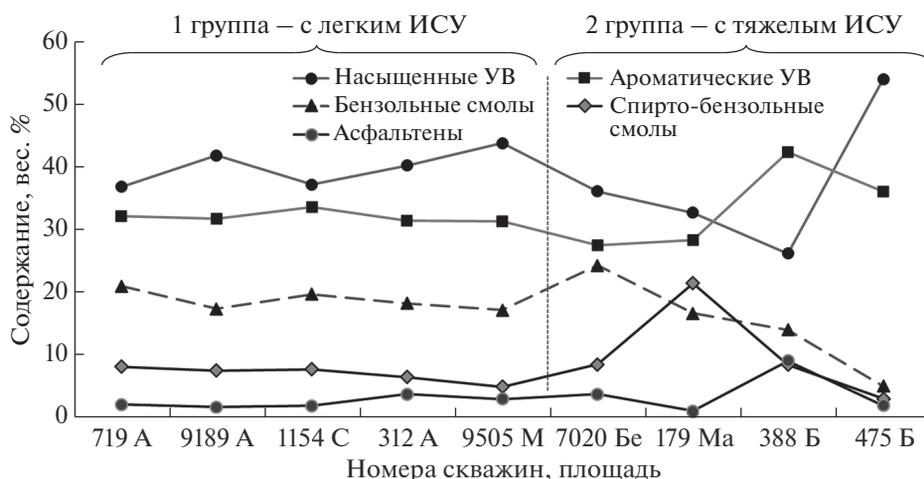


Рис. 3. Компонентный состав образцов выборки нефти, ИСУ которых превышает стандартное отклонение (обозначения аналогичны рис. 2).

ся как в качественном, так и количественном отношении. Для выявления их доли в составе нефти образцы были поделены по принципу полярности методом препаративной жидкостной хроматографии на пять основных фракций, а именно, насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, бензолные и спиртобензолные смолы, а также асфальтены (Богомолов и др., 1984). Их распределение показало, что в составе образцов второй группы количество одноименных полярных фракций больше, чем в первой (рис. 3). Такое распределение полученных фракций хорошо согласуется с количеством легких изотопов в составе образцов, так как известно, что рост полярных фракций способствует утяжелению ИСУ нефти в целом (Галимов, Фрик, 1985). Во второй группе значительным содержанием бензолных смол выделяется нефть скв. 7020 Березовского месторождения, спирто-бензолных смол – нефть скв. 179 Матросовского месторождения, а асфальтенов – нефть скв. 388 Бавлинского месторождения. Исключение составляет нефть скв. 475 Бавлинского месторождения, отличающаяся большой долей насыщенных и ароматических углеводородов – более 50 и 36%, соответственно. Сопоставление изотопного состава образцов нефти с учетом их фракций проводилось по виду их изотопно-фракционных кривых (ИФК), связывающих величины ИСУ фракций в порядке увеличения полярности от насыщенных углеводородов к асфальтенам. Полученные ИФК отчетливо подразделяются на кривые двух видов (рис. 4): сублинейного (3 кривые) и серповидного (6 кривых). Такое разделение может указывать на присутствие в рассматриваемой выборке двух типов нефти (Галимов, Фрик, 1985), генерирование которых осуществлялось, вероятно, в различных палеофациальных условиях. При этом серповидный вид кривых подразумевает в качестве исход-

ного биопродукта нефти сапропелевое ОВ в восстановительной среде, а сублинейный – гумусовое ОВ в слабо восстановительной (Галимов, Фрик, 1985; Камалева и др., 2014). Утяжеление ИСУ фракции асфальтенов, характерное для сублинейной формы ИФК трех образцов нефти скв. 719, 312 Абдрахмановской и 475 Бавлинской площадей, может быть обусловлено и смешанным типом исходного ОВ, сформировавшемся из сапропелевого вещества с включением аквагумусовой и гумусовой доли, генерирование нефти из которого происходит на стадии МК₁ (Камалева и др., 2014).

Привлечение геохимических данных показало, что биопродуктом рассматриваемых образцов нефти служило планктоногенное органическое вещество (ОВ), образовавшееся в восстановительных условиях в морском бассейне (Каюкова и др., 2009). На это указывают величины генетического углеводородного показателя пристан/фитан (Pr/Ph), значения которых не превышают единицы и располагаются в узком диапазоне от 0.59 (нефть скв. 388 Бавлинской) до 0.79 (нефть скв. 9505 Миннибаевской и скв. 312 Абдрахмановской) (Peters и др., 2005). Данные о едином наддоманиковом генотипе нефти разновозрастных отложений Татарстана (от верхнедевонских до пермских) приводятся в (Гордадзе, Тихомиров, 2005; Киселева, Мозжегова, 2012). Сапропелевый тип исходного ОВ рассматриваемых образцов подтверждают величины коэффициентов Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈ (рис. 5).

Степень катагенеза образцов выборки, согласно диаграмме Кеннона-Кессоу, неоднородна (рис. 5). Более зрелые составляют основу 1 группы с легким ИСУ, а менее зрелые – 2 группу с более тяжелым ИСУ. Высокая степень зрелости фиксируется для нефти скв. 475 Бавлинского месторождения юго-восточного склона ЮТС (2 группа),

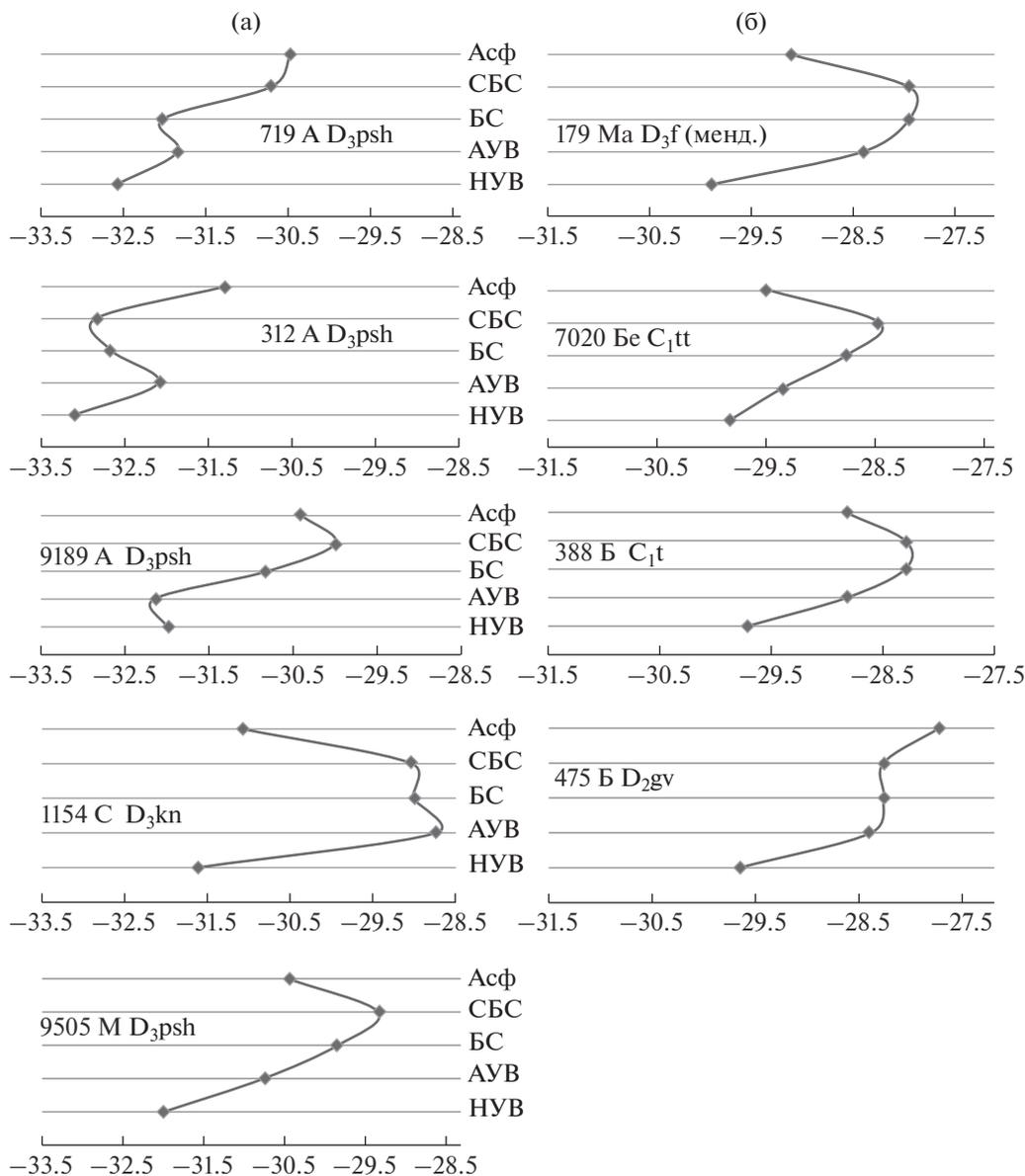


Рис. 4. ИФК образцов выборки нефти Татарстана, ИСУ которых превышает стандартное отклонение, где (а) – с относительно легким составом, (б) – с относительно тяжелым составом; фракции нефти: НУВ – насыщенные УВ, АУВ – ароматические УВ, БС – бензольные смолы, СБС – спирто-бензольные смолы, Асф – асфальтены (обозначения аналогичны рис. 2).

отличающейся более 50% содержанием углеводородной фракции. А самая низкая – для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС (1 группа).

Повышенную степень катагенеза образцов нефти первой группы по сравнению со второй отражают и величины стерановых коэффициентах “зрелости” K_1^{3p} и K_2^{3p} , представляющие собой соотношение различных форм стеранов: $K_1^{3p} = C_{29} 20S/C_{29} 20S + C_{29} 20R$ и $K_2^{3p} = C_{29} 20R\beta\beta/C_{29} 20R\beta\beta + C_{29} 20R\alpha\alpha$ (Peters, 1999) (рис. 6). Для образцов 1 группы значения этих коэффициентов соответствуют верх-

ней зоне главной фазы нефтеобразования, включая и образец 2 группы – нефть скв. 179 Матросовского месторождения. Другие образцы 2 группы – нефть скв. 475 и 388 Бавлинского месторождения по степени зрелости приближаются к началу “нефтяного” этапа, а образец скв. 7020 Березовской площади занимает промежуточное значение между ними (рис. 6).

Данные биомаркера Ts/Tm, оценивающего отношение более стабильного $C_{27}18\alpha$ триснорнеогопана (Ts) к менее стабильному $C_{27}17\alpha$ трисноргопану (Tm), подтверждают найденное распределение образцов по степени катагенетической

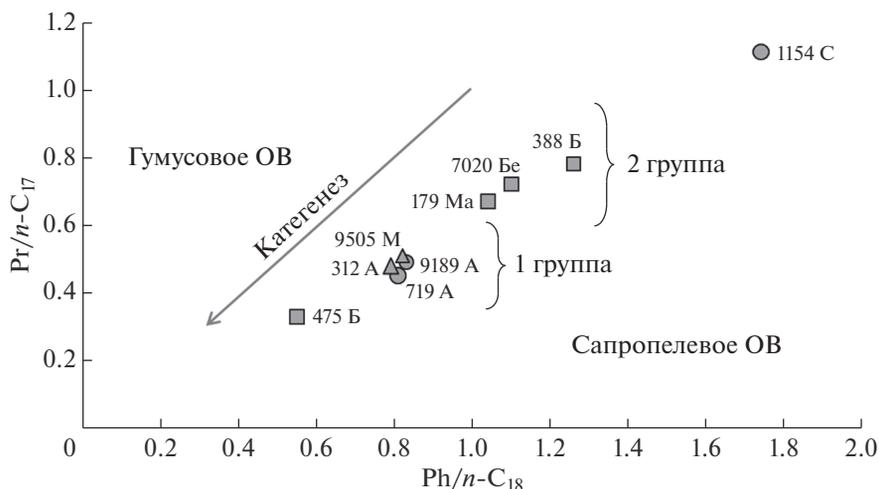


Рис. 5. Диаграмма Кеннона–Кессоу, где образцы нефти (обозначения аналогичны рис. 2). ■ – с тяжелым ИСУ, отличающимся на σ ; ▲ – с легким ИСУ, отличающимся на σ ; ● – с легким ИСУ, отличающимся на 2σ .

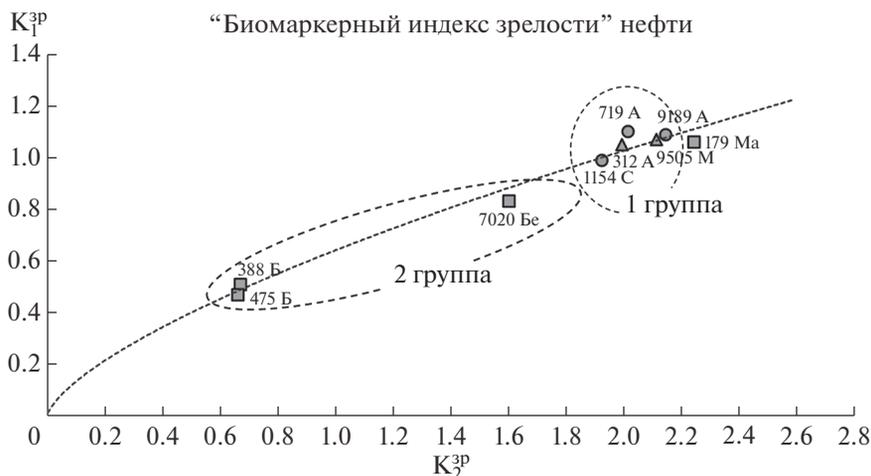


Рис. 6. “Биомаркерный индекс зрелости” образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым (2 группа) ИСУ (обозначения аналогичны рис. 2).

зрелости (рис. 7). Для образцов с более легким изотопным составом значения Ts/Tm составляют от 0.30 до 0.46, а с более тяжелым — от 0.18 до 0.28. Относительно высоким значением Ts/Tm , равным 0.66, выделяется нефть скв. 475 Бавлинского месторождения, имеющая относительно тяжелый ИСУ. Величины отношений диастеранов ΣC_{29} и регулярных стеранов ΣC_{29} , отражающих фациальные условия осадконакопления, указывают на генетическую связь образцов нефти с органическим веществом преимущественно карбонатно-глинистых материнских толщ ($Dia/Reg = 0.32-0.55$).

Повышенные значения показателей Dia/Reg и Ts/Tm для нефти скв. 1154 Салаушского место-

рождения могут быть обусловлены образованием диастеранов $C_{27}20S\beta\alpha$ -диастеран (Dia) и $C_{27}18\alpha(H)$ -триснорнеогопана (Ts) в результате катализируемых глинистыми минералами скелетных преобразований регулярных стеранов $C_{29}20R\alpha\alpha\alpha$ -стерана (Reg) и менее стабильного $C_{27}17\alpha(H)$ -трисноргопана (Tm). Высокие показатели Ts/Tm для нефти скв. 475 Бавлинского месторождения, вероятно, также связаны с преобразованием трисноргопана Tm под внешними воздействиями.

Исходное органическое вещество образцов скапливалось в прибрежно-морских зонах, а в его составе присутствовала значительная доля бактериального материала (рис. 8). На это указывают невысокие количества стеранов относительно

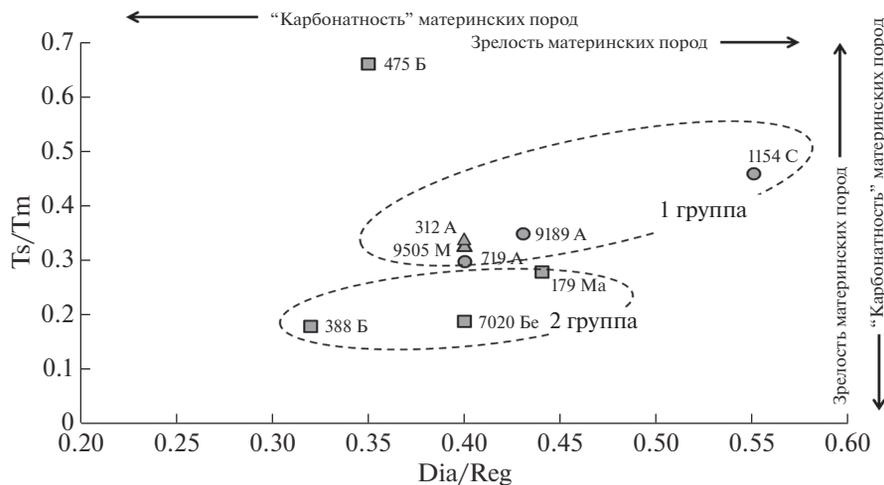


Рис. 7. Корреляция образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым (2 группа) ИСУ по Dia/Reg и Ts/Tm параметрам (обозначения аналогичны рис. 2).

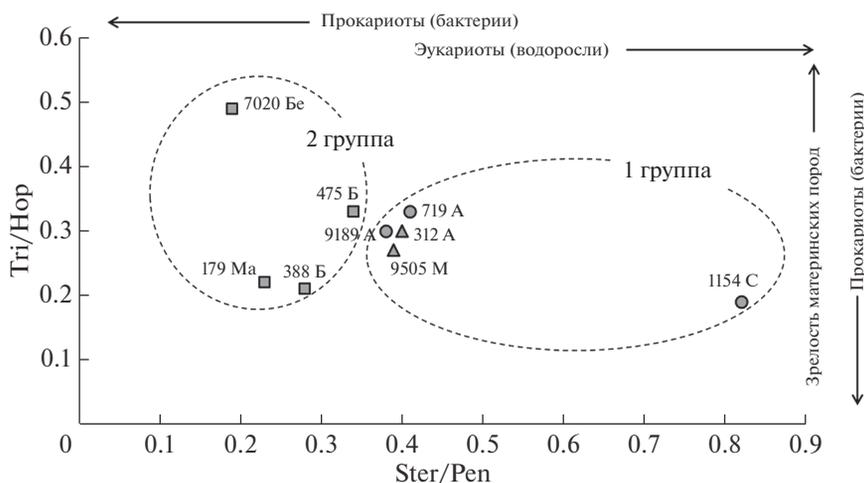


Рис. 8. Корреляция образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым ИСУ (2 группа) по Tri/Nor и Ster/Pent параметрам (обозначения аналогичны рис. 2).

пентациклических тритерпанов ($Ster/Pent = 0.19–0.41$) и трициклических терпанов относительно пентациклических ($Tri/Nor = 0.3–0.49$). Исключение составляет нефть скв. 1154 Салаушского месторождения, исходное ОВ которой откладывалось в лагунных условиях ($Tri/Nor = 0.19$), а его состав представлен, в основном, материалом водорослевого типа ($Ster/Pent = 0.82$).

Следовательно, согласно величинам геохимических биомаркеров, для всех образцов выборки исходным ОВ служил сапропелевый материал с различной долей водорослевого и бактериально-го характера, а в качестве материнских пород выступали глинисто-карбонатные толщи. По степени катагенеза большая часть образцов нефти находится в начале нефтяного окна. Завышенные показатели зрелости пристан/*n*-C17 и фитан/*n*-C18

для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения могут быть связаны с проявлениями процесса биодegradации, способствующего снижению количества алканов нормального строения в ее составе (Фурсенко, Борисова, 2006). Вариации степени зрелости нефти скв. 475 Бавлинского месторождения при использовании показателей биомаркеров различных классов углеводородов (*n*-алканы, ациклические изопреноиды, стераны и терпаны) связаны, возможно, с проявлением процессов каталитических преобразований биомаркеров под влиянием глинистых минералов, присутствующих в составе материнских толщ (Каюкова и др., 2004). Но нельзя исключать и влияние эродированной поверхности пород фундамента, непосредственно подстилающих продуктивный пласт в живецких отложениях, кото-

рый вскрыт этой скважиной. Миграция нефти через трещины пород фундамента, выступающих в роли своеобразного “неравновесного проточного реактора” (Родкин, Рундквист, 2017), может привести к выделению ее подвижной части, поступление которой в продуктивный пласт изменяет состав нефти и, соответственно, состав биомаркеров. Дополнительным стимулом этого процесса является высокое тепловое поле метаморфизованных пород юго-восточного склона ЮТС, подстилающих Бавлинское месторождение. Для районов крайнего юго-востока Татарстана, где располагается это месторождение, перепады температур по кровле фундамента доходят до 90°C (Христофорова и др., 2008). Это может способствовать подвижности нефтяных углеводородов и их превращению в термически более устойчивые формы, например, трисноргопана Tm в Ts (Косачев и др., 2015). Вероятность такого фракционирования косвенно подтверждается наличием высокой доли углеводородной фракции в составе нефти скв. 475 Бавлинской и генетической связью битумоидов пород фундамента юго-восточного склона ЮТС с вышележащей нефтью продуктивных отложений (Каюкова и др., 2004). Возможность термодиффузионного разделения нефти, включая ее изотопный состав, продемонстрировано и в ходе экспериментов на модельной установке (Гурко и др., 1987). Более тяжелый ИСУ нефти этого месторождения по сравнению с нефтью из других районов также может быть связан с термическим воздействием (Бушнев, Бурдельная, 2015). Следовательно, нельзя полностью исключать связь сублинейного вида ИФК нефти скв. 475 Бавлинской с влиянием подстилающих пород. Утяжеление ИСУ фракции асфальтенов в этом случае будет происходить за счет привнесения из кровли фундамента примеси с более тяжелым изотопным составом, вероятно, террагенной природы (Конторович и др., 1984), а показатели степени зрелости нефти скв. 475 будут меняться под действием теплового поля пород фундамента. Сублинейный вид ИФК нефти скв. 719 и 312 Абдрахмановской площади, возможно, также обусловлен дизъюнктивностью пород в пределах купольной части ЮТС, представленных в виде крутопадающих трещин (Каюкова и др., 2009). Но более отдаленное расположение продуктивного пласта этого месторождения по сравнению с Бавлинским от пород фундамента и отсутствие эндогенного температурного воздействия, вероятно, снижает такое влияние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены незначительные вариации изотопного состава углерода нефти в различных районах Татарстана (от –32.5 до –28.6‰) на примере 42 образцов, отобранных из промышленных

интервалов пород присводовой части ЮТС, его юго-восточного и западного склонов, а также юго-восточного склона СТС. Показано, что нефть с более легким ИСУ находится, в основном, в породах присводовой части ЮТС, а с более тяжелым изотопным составом – в породах юго-восточного склона ЮТС, отличающегося глубинными дизъюнктивными нарушениями. Слабая тенденция роста количества легких изотопов наблюдается в составе девонских отложений по сравнению с каменноугольными от 29.1‰ (C₂vr, скв. 179) до –29.9‰ (D₃kn, скв. 43).

В пределах стандартного среднеквадратичного отклонения от среднего значения (29.9‰) находятся 78.57% образцов. За пределы среднего значения ИСУ всей коллекции нефти выходят девять образцов (21.43%), три из которых (7.14%) – за величину двойного стандартного отклонения.

Выделенные образцы с относительно тяжелым и легким ИСУ достаточно отчетливо различаются по содержанию общей серы, которое в случае первых выше, а вторых – ниже 2%. Сопоставительный анализ группового состава показал, что меньшее количество полярных фракций характерно для образцов с относительно легким ИСУ. Малым содержанием полярных фракций и большой долей насыщенных (53%) и ароматических (36%) углеводородов выделяется нефть скв. 475 Бавлинского месторождения с тяжелым ИСУ.

По виду изотопно-фракционных кривых образцы выборки подразделяются на серповидные и сублинейные. К последним относятся образцы, как с относительно легким ИСУ (нефть скв. 719, 312 Абдрахмановской), так и с относительно тяжелым ИСУ (нефть скв. 475 Бавлинской). Исходным ОВ для всех образцов нефти, согласно данным биомаркеров, служил сапропелевый материал с различной долей водорослевого и бактериального характера, а в качестве материнских пород выступали глинисто-карбонатные толщи (Ster/Pent = 0.19–0.41; Tri/Nor = 0.30–0.49). Для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения СТС в качестве исходного ОВ выступал, в основном, материал водорослевого типа (Ster/Pent = 0.82), который откладывался в лагунных условиях (TRI/NOR = 0.19). По степени катагенеза более зрелыми выглядят, как правило, образцы с легким ИСУ, на что указывают значения биомаркеров Pr/n-C₁₇ (0.45–0.51), Ph/n-C₁₈ (0.79–0.83), K₁^{3P} (0.99–1.10), K₂^{3P} (1.99–2.14) и Ts/Tm (0.30–0.46).

Относительно тяжелый ИСУ нефти живетского яруса Бавлинского месторождения обусловлен, вероятно, влиянием эродированных пород фундамента с повышенным тепловым полем, что способствует как утяжелению изотопного состава, так и уменьшению количества полярных фракций. Сублинейный вид изотопно-фракци-

онных кривых нефти пашийской толщи Абдрахмановского месторождения, вероятно, также связан с корой выветривания подстилающих пород, влияние которой меньше из-за слабости теплового поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ананьев В.В. (2010) Качественная оценка нефтематеринского потенциала семилукско-речицких отложений в пределах Татарстана. *Георесурсы*. 3(35), 30-33.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. 55(5), 375-382.
- Галимов Э.М. (1973) *Изотопы углерода в нефтегазовой геологии*. М.: Недра, 324 с.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474-1485.
- Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015) Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия*. (2), 103-122.
- Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015) Source of Hydrocarbons in the Supergiant Romashkino Oilfield (Tatarstan): Recharge from the Crystalline Basement or Source Sediments? *Geochem. Int.* 53(2). 95-113.
- Гатиятуллин Н.С., Тарасов Е.А., Ананьев В.В. (2005) Оценка перспектив нефтегазоносности палеозойских отложений Мелекесской впадины. *Разведка и охрана недр*. (2–3), 39-43.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208-1223.
- G. N. Gordadze and V. I. Tikhomirov (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* 53(2). 1108-1123.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. 47(6), 422-43.
- Гурко Н.Н., Гольшев С.И., Прохоров В.С., Шайдуллина З.Х. (1987) Экспериментальное исследование изотопного состава природных флюидов под влиянием процессов термодиффузии. *Геохимия*. (9), 1347-1351.
- Зинатуллина И.П., Петрова Р.Д. (2019) Трещиноватость горных пород продуктивных горизонтов на юго-востоке Южно-Татарского свода. *Недра Поволжья и Прикаспия*. 100(11), 62-69.
- Камалева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. (2014) “Аномальные” нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение. *ДАН*. 458(2), 201-205.
- Карасева Т.В. (2019) Роль изотопных исследований органического вещества пород, нефтей и газов в развитии геологоразведочных работ на севере Урало-Поволжья. *Геология и полезные ископаемые Западного Урала*. 2, 142-147.
- Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романова Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов-биомаркеров в нефтях и битумах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. 44(6), 440-448.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. (2009) *Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана*. М.: ГЕОС, 487с.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Плотникова И.Н. (2012) Геохимические аспекты исследования процесса восполнения нефтяных залежей. *Георесурсы*. 47(5), 37-40.
- Каюкова Г.П., Косачев И.П., Плотникова И.Н., Романов Г.В. (2014) Особенности состава *n*-алканов докембрийских пород фундамента Ромашкинского месторождения. *Геология нефти и газа*. 3, 54-63.
- Киселёва Ю.А., Можегова С.В. (2012) Генетические группы нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 7(3). http://www.ngtp.ru/rub/1/36_2012.pdf
- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. (1984) Закономерности фракционирования изотопов углерода в седахакитах. *Геология и геофизика*. 9, 34-42
- Косачев И.П., Романов Г.В., Каюкова Г.П. (2014) Индикация нефтепроявлений метаморфизованных пород Южно-Татарского свода с использованием данных ИК спектроскопии. *Геология нефти и газа*. 2, 52-61.
- Косачев И.П., Каюкова Г.П., Романов Г.В. (2015) Влияние температурных аномалий коры выветривания фундамента на состав биомаркеров девонских пород Матросовского месторождения Южно-Татарского свода. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 10(1). http://www.ngtp.ru/rub/1/3_2015.pdf
- Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории Республики Татарстан. Казань: ООО “ПФ “Гарт”, 210 с.
- Петров Ал.А. (1994) Биометки и геохимические условия образования нефтей России *Геология нефти и газа*. 6, 13-18.
- Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Межгосударственный стандарт. (2012) ГОСТ 31378-2009 Нефть. Общие технические условия. Издание официальное. М.: Стандартинформ., 8 с.
- Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. (2019) Восполнение нефтяных залежей в свете новой концепции нефтегазообразования. *Георесурсы*. 21(4), 40-48.
- Муслимов Р.Х., Трофимов В.А., Плотникова И.Н., Ибатуллин Р.Р., Горюнов Е.Ю. (2019) Роль глубинной дегазации Земли и кристаллического фундамента в формировании и естественном восполнении запасов нефтяных и газовых месторождений. Казань: Изд-во “ФЭН” Академии наук РТ, 290 с.
- Неручев С.Г., Смирнов С.В. (2007) Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования их процессов генерации и месторождений нефти и газа. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2(13). http://www.ngtp.ru/rub/1/013_2007

- Нефтегазоносность Республики Татарстан. (2007) Геология и разработка нефтяных месторождений (Под ред. Муслимова Р.Х.). Казань: Изд-во "ФЭН" Академии наук РТ. Т. 1., 316 с.
- Плотникова И.Н., Пронин Н.В., Носова Ф.Ф. (2013) Об источнике генерации нефти пашийского горизонта Ромашкинского месторождения, статья. *Нефтяное хозяйство*. 1, 33-35.
- Родкин М.В. (2002) *Рециклинг углерода в зонах субдукции и роль процессов рециклинга в образовании месторождений УВ в преддуговых и задуговых бассейнах. Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений*. М.: ГЕОС, 221-253.
- Родкин М.В., Рундквист Д.В. (2017) Геофлюидогеодинамика. Приложение к сейсмологии, тектонике, процессам рудо- и нефтегенеза. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 282 с.
- Современные методы исследования нефтей (*Справочно-методическое пособие*). (1984) (под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянко, Л. И. Хотынцевой). Л.: Недра, 431 с.
- Трофимов В.А. (2014) *Глубинные региональные сейсмо-разведочные исследования МОГТ нефтегазоносных территорий*. М.: ГЕОС, 202 с.
- Фурсенко Е.А., Борисова Л.С. (2006) Роль процессов биодеградации в формировании состава нефтей и конденсатов из нижнемеловых отложений Западной Сибири. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 5-6, 44-52.
- Христофорова Н.Н., Христофоров А.В., Бергман М.А. (2008) Анализ геотермических карт и перспективы нефтегазоносности глубинных отложений (на примере Республики Татарстан). *Георесурсы*. 3(26), С. 10-12.
- Чахмахчев В.А. (1983) *Геохимия процесса миграции углеводородных систем*. М.: Недра, 231 с.
- Peters K.E. (1999) Biomarkers: assessment of thermal maturity. In *Encyclopedia of geochemistry* (Eds. Marshall C.P., Fairbridge R.W.). Boston, MA, Kluwer Academic Publishers. 36-39.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History*. Cambridge: University Press. 2, 1155 p.

ВОЗРАСТ ОБРАЗОВАНИЯ ДАЙКОВОГО КОМПЛЕКСА В ДУНИТОВОМ “ЯДРЕ” КАМЕНУШЕНСКОГО КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ДУНИТОВОГО МАССИВА (ПЛАТИНОНОСНЫЙ ПОЯС УРАЛА, СРЕДНИЙ УРАЛ)

© 2021 г. С. Ю. Степанов^{a, *}, А. В. Кутырев^b, Е. Н. Лепехина^c, Л. Н. Шарпенко^c,
А. В. Антонов^c, М. Э. Кутырева^c

^aСанкт-Петербургский государственный университет, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

^bИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульв. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

^cВсероссийский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Средний проспект Васильевского острова, 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: Stepanov-1@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 25.11.2020 г.

В статье приведены впервые полученные результаты U-Pb (SHRIMP-II) определения возраста по циркону из пород, слагающих дайки, залегающие в дунитах Каменушенского дунит-клинопироксенит-габбрового массива Уральского Платиноносного пояса. По геологическим данным, породы слагают последовательно внедряющиеся в дуниты дайки габбро-пегматитов, горнблендитов и гранитов. По вещественным признакам они относятся к различным магматическим сериям. Габбро-пегматиты являются дифференциатами дунит-клинопироксенит-габбровой серии, горнблендиты – дифференциаты собственно габбровой серии. Граниты по своим особенностям соответствуют анатектическим гранитоидам, развитым в пределах Платиноносного пояса. Для пород дайкового комплекса получены возрастные датировки: U-Pb возраст по цирконам из габбро составляет 418.3 ± 4.5 млн лет и может быть принят как время окончания формирования дунит-клинопироксенит-габбровой серии. Возраст горнблендитов 421.0 ± 2.4 млн лет близок к возрасту большей части габброидов Платиноносного пояса Урала. По результатам U-Pb датирования по циркону граниты обладают относительно молодым возрастом – 384.9 ± 0.5 млн лет. Это свидетельствует о продолжении интрузивной магматической активности в пределах Платиноносного пояса Урала после формирования наиболее молодых образований тагильской вулканической дуги – габбро-диорит-гранитовых интрузивов Ауэрбаховского комплекса – и существенно расширяет временные рамки развития магматизма, сопряженного с частичным плавлением габбрового субстрата непосредственно в пределах пояса.

Ключевые слова: Платиноносный пояс Урала, интрузивные породы, Каменушенский массив, U-Pb возраст по цирконам

DOI: 10.31857/S0016752521060091

ВВЕДЕНИЕ

Преобладающие породы Платиноносного пояса Урала (ППУ) – дуниты, верлиты, клинопироксениты и габброиды – в интрузивах дунит-клинопироксенит-габбровой формации прорваны дайками, сложенными породами различного состава. К их числу относятся горнблендиты, габбро-пегматиты, плагиограниты и граниты. Последовательность формирования этих дайковых тел может быть использована для установления закономерностей эволюции интрузивного магматизма, как в пределах Платиноносного пояса Урала (ППУ), так и тагильской островной палеодуги (Ефимов, 2009; Готтман и др., 2011). Дайки аналогичного состава являются типичной чертой концентрически-зональных массивов различных

районов мира. Помимо ППУ, они в качестве членов вулканоплутонической ассоциации описаны в пределах Корякско-Камчатского платиноносного пояса (Осипенко и др., 2002), северо-западного Алтая, Монголии и северо-западного Китая (Изох и др., 2011; Su et al., 2013; Dong et al., 2018).

Необходимо отметить, что возраст дунитовых тел, являющихся неотъемлемой частью интрузивов дунит-клинопироксенит-габбровой формации, до сих пор остается дискуссионным (Ефимов, 2009; Ферштатер и др., 2009; Аникина и др., 2012; Ферштатер, 2013). И, если изотопные методы в большинстве случаев не позволяют надежно определить время начала формирования дунит-клинопироксенит-габбровых массивов, то время окончания их образования может быть установлено с высокой степенью достоверности (Готт-

ман и др., 2011). Кроме того, анализ последовательности внедрения различных по составу пород дайковых тел может служить основой для оценки эволюции интрузивного магматизма в пределах Платиноносного пояса Урала.

Каменушенский клинопироксенит-дунитовый массив является составной частью ППУ (Иванов, 1997). Отличительная особенность этого массива — большое количество самых разнообразных дайковых тел, которые слагают от 5 до 10% объема дунитового “ядра” (Минибаев, Котова, 2017). Эта особенность, вместе с высокой обнаженностью центральной части массива, делает его самым подходящим для изучения как относительного, так и абсолютного возраста всего дайкового комплекса, характерного для всех массивов ППУ.

Эволюция интрузивного магматизма в пределах ППУ и Тагильской вулканической дуги охарактеризована с высокой степенью детальности (Иванов, 1998; Ферштатер, 2013), что позволяет также провести сравнительный анализ полученных нами результатов с уже известными фактами. Результаты проведенных исследований, основанные на представленных геологических данных и, прежде всего, на анализе взаимоотношений пересекающих друг друга геологических тел, позволяют впервые для Платиноносного пояса Урала однозначно охарактеризовать последовательность их внедрения и установить эволюцию интрузивного магматизма на примере локального геологического объекта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геологические наблюдения и отбор проб для последующих минералого-петрографических и изотопно-геохимических исследований проводился в рамках полевых работ нескольких сезонов (2014–2017 гг.). Для уточнения геологического строения Каменушенского дунит-клинопироксенит-габбрового массива в пределах дунитового ядра были пройдены опорные геологические маршруты по профилям через 250 м, пересекающим дунитовое тело и вмещающие его породы. Для детальных геологических наблюдений и отбора проб для изотопных исследований была выбрана серия геологических полигонов с наибольшей обнаженностью, часто расположенных в пределах участков отработки платиновых россыпей.

Всего было отобрано 173 образца горных пород, которые были исследованы оптическими методами в проходящем и отраженном свете. Типовые образцы были изучены с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA 3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС X-MAX с площадью 80 мм²) с программным обеспечением Aztec, аналитик В.М. Чубаров, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Анализы проводились с использованием ускоряющего напряжения 20 кV и токе образца на кон-

трольном эталоне Ni:— 0.7 nA. Изучение морфологических особенностей и внутренней зональности циркона было проведено на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 в режимах вторичных электронов и катодолуминесценции.

Определение химического состава пород проведено рентгенофлуоресцентным методом в центре коллективного пользования “Геоаналитик” в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого (г. Екатеринбург). Для определения соотношения закисного и окисного железа использован метод титрования. Содержание элементов-примесей в породах было определено методом ICP-MS в центральной аналитической лаборатории Всероссийского геологического института им. А.П. Карпинского (аналитики В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов).

Датирование локальным U-Pb методом зерен циркона выполнено на вторично-ионном масс-спектрометре высокого разрешения SHRIMP II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург) по стандартной методике (Williams, 1998; Larionov et al., 2004). Интенсивность первичного пучка молекулярных отрицательно заряженных ионов кислорода составляла 3 nA, диаметр пятна (кратера) составлял ~ 30 мкм. Полученные результаты обрабатывались с помощью программ SQUID v1.13 и ISOPLOT/Ex 3.41. (Ludwig, 2001, 2003). U-Pb отношения нормализовались на значение 0.0668, приписанное стандартному циркону TEMORA, что соответствует возрасту этого циркона 416.75 млн лет (Black, Kamo, 2003). Погрешности единичных анализов (изотопных отношений и возрастов) приводятся на уровне одной сигма, погрешности вычисленных конкордантных возрастов приводятся на уровне двух сигма.

По результатам геологических наблюдений и петрографических исследований были отобраны образцы (табл. 1) для определения изотопного возраста U-Pb методом по циркону. Основными критериями выбора образцов были слабое развитие метасоматических процессов и хорошая обнаженность геологических тел, сложенных этими породами.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ И ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ ПОРОД КАМЕНУШЕНСКОГО МАССИВА

Каменушенский клинопироксенит-дунитовый массив географически расположен на восточном склоне Уральского хребта, в Свердловской области в 35 км к северу от г. Качканар. Этот массив является составной частью качканарского плутонического комплекса, как и аналогичные Светлоборский и Вересовоборский массивы, расположенные южнее (Государственная геологиче-

Таблица 1. Координаты точек отбора образцов для определения U-Pb возраста

Проба	Порода	Координаты в.д.	Координаты с.ш.
KP-14	Среднезернистый горнблендит	59°024.720	59°000.612
KP-7	Амфиболовое габбро	59°006.934	59°398.825
KP-15	Средне-мелкозернистый гранит	59°009.436	59°411.895

ская..., 2003). Магматиты качканарского комплекса залегают в западной части Тагило-Магнитогорской мегазоны на незначительном удалении от Главного Уральского разлома (рис. 1а).

Каменушенский массив обладает отчетливо выраженным зональным строением. В центральной его части расположено дунитовое “ядро” размером 3.5 × 7.5 км. Это “ядро” окружено клинопироксенитовой оболочкой мощностью от 150 до 700 м. В отличие от большинства клинопироксенит-дунитовых массивов Среднего Урала, для Каменушенского массива характерна высокая степень сохранности клинопироксенитовой каймы — клинопироксениты полностью окружают дунитовое “ядро”. Клиннопироксениты на востоке контактируют с габбро Павдинского полиформационного массива. Габбро образуют кольцевой или полукольцевой интрузив вокруг клинопироксенит-дунитового массива (Иванов, 1997). На западе вмещающими породами для Каменушенского массива являются амфиболитизированные долериты и габбро-долериты, амфиболиты мариинского комплекса (рис. 1б). По данным О.К. Иванова (1997), Каменушенский массив представляет собой пологий купол со слабо эродированным ядром. Форма массива в сечении каплевидная, гарполитовая, круто падающая на восток (Иванов, 1997).

По данным О.К. Иванова (1997), дунитовое “ядро” обладает грубым зональным строением. Средне-крупнозернистые дуниты в пределах “ядра” Каменушенского массива образуют тело сложной формы (рис. 1б). Зернистость дунитов закономерно уменьшается от центра “ядра” к его краевой части. В центральной части “ядра” обнаружены небольшие тела крупнозернистых дунитов, по морфологии напоминающие жилы или сильно удлиненные линзы. Они залегают в средне-крупнозернистых дунитах. В краевой части “ядра” преобладают среднезернистые равномерные дуниты.

Особенность Каменушенского массива — широкое распространение даек различного петрографического состава (верлитовых, клинопироксенитовых, габбровых и гранитовых) в пределах дунитового ядра. Сопоставимое распространение пород дайкового комплекса установлено для юго-западной краевой части дунитового “ядра” Светлоборского массива (Готтман, Пушкарев, 2009; Толстых и др., 2011). Полной противоположностью Каменушенского и Светлоборского массивов является Нижнетагильский массив. Здесь в пределах дунитового ядра вообще не выявлены

дайковые тела (Заварицкий, 1935; Иванов, 1997), кроме того, они не обнаружены в дунитах Иовского тела, входящего в состав Тылай-Конжаковско-дунитовых массивов и дунитовых “ядрах” в пределах ППУ дайки встречаются редко.

Широкое распространение дайковых образований в дунитах Каменушенского массива, наряду со значительным количеством хорошо обнаженных, доступных для геологического наблюдения полигонов, позволило установить относительный возраст их формирования. Отчетливо фиксируемые и однозначно интерпретируемые пространственные взаимоотношения геологических тел в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива стали надежной основой для определения возраста пород с применением изотопных методов. Полученные возрастные датировки могут распространяться на другие подобные массивы ППУ, которые недоступны для геохронологических исследований вследствие убогого развития дайковых комплексов или сильного перекрытия объектов четвертичными отложениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Особенности геологического строения даек Каменушенского массива

Как и в большинстве зональных дунит-клинопироксенитовых массивов, наиболее ранними жильными образованиями в дунитовом “ядре” являются хромититовые прожилково-вкрапленные тела — как сингенетичные дунитам, так и эпигенетичные, секущие хромититовые жилы (Заварицкий, 1935; Иванов, 1997). Довольно часто наблюдаются пересечения хромититовых тел диопсидовыми жилами (Степанов и др., 2018). В свою очередь, дуниты, содержащие скопления хромититов и диопсидовые жилы, пересечены системой даек горнблендитов и габбро (рис. 2а, 2б). Наиболее поздние среди дайковых образований тела биотитсодержащих гранитов имеют секущие границы со всеми ранее перечисленными породами (рис. 2б, 2в). При этом, внедрение гранитов сопровождалось метасоматической переработкой дунитов с образованием хлорит-актинолитовых метасоматитов и замещением габбро хлорит-эпидотовыми метасоматитами. С целью датирования верхней возрастной границы проявления интрузивного магматизма в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива выполнено комплексное минералого-геохимическое исследование горн-

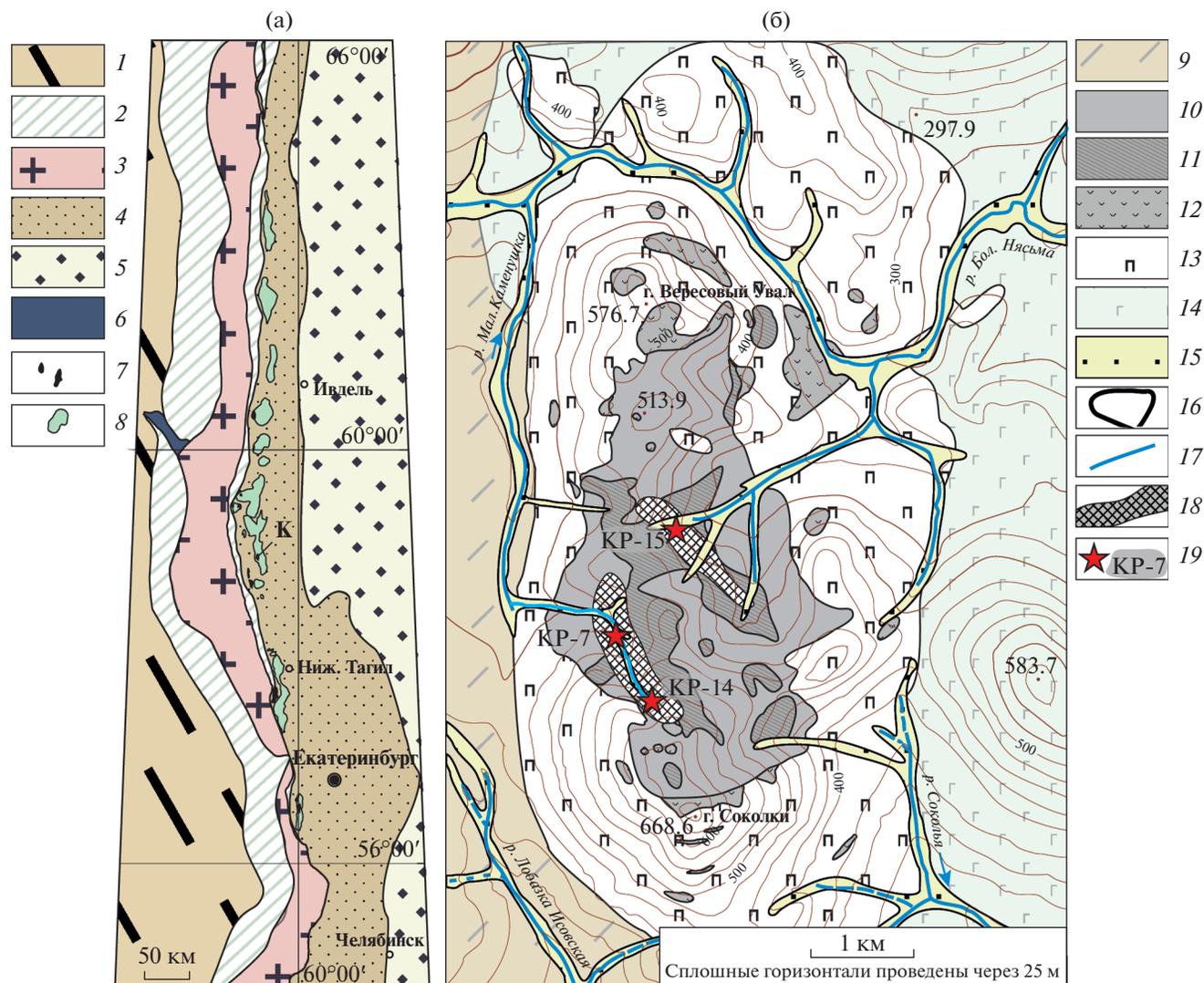


Рис. 1. Положение Каменушенского клинопироксенит-дунитового массива в структурах Урала (а) и особенности его геологического строения по О.К. Иванову (1997) с дополнениями (б). Условные обозначения: 1 – палеозойские отложения осадочного чехла Восточно-Европейской платформы, 2 – Западно-Уральская складчато-надвиговая область, 3 – Центральное Уральское поднятие, 4 – Тагило-Магнитогорская мегазона, 5 – мезозойско-кайнозойские отложения Западно-Сибирской платформы, 6 – Полюдовское поднятие, 7 – клинопироксенит-дунитовые массивы (К – Каменушенский массив), 8 – клинопироксенитовые и габбровые интрузивы Платиноносного пояса, 9 – амфиболлизированные долериты и габбро-долериты, амфиболиты мариинского комплекса, 10 – средне-крупнозернистые дуниты, 11 – мелкозернистые дуниты, 12 – верлиты, 13 – пироксениты, 14 – габбро, 15 – аллювиальные отложения, 16 – изолинии высот, 17 – гидросеть, 18 – поля развития даек; 19 – точки отбора проб на определение U–Pb возраста.

блендитов, габбро и гранитов, слагающих наиболее поздние дайковые образования (табл. 1).

Минералого-петрографические особенности пород дайкового комплекса

Горнблендиты на 90–95% состоят из таблитчатых или изометричных кристаллов амфибола, по составу пограничного между эденитом и магнезиогастинситом, размером по удлинению 0.4 мм (рис. 3а). В кристаллах амфибола встречены изометричные включения пирротин-пентландитового состава, а в интерстициях между ними находятся

зерна плагиоклаза, в значительной мере замещенные эпидот-хлоритовым агрегатом и содержащие большое количество призматических кристаллов апатита. Преобладающее большинство изученных горнблендитов характеризуется призматическозернистой средне- мелкозернистой структурой. Текстура этих пород обычно массивная.

Амфиболовые габбро обладают более высоким содержанием SiO_2 и щелочных металлов при значительно меньшем содержании MgO , по сравнению с горнблендитами (табл. 2). Амфиболовые габбро – это преимущественно грубозернистые породы, в равной степени состоящие из длинно-

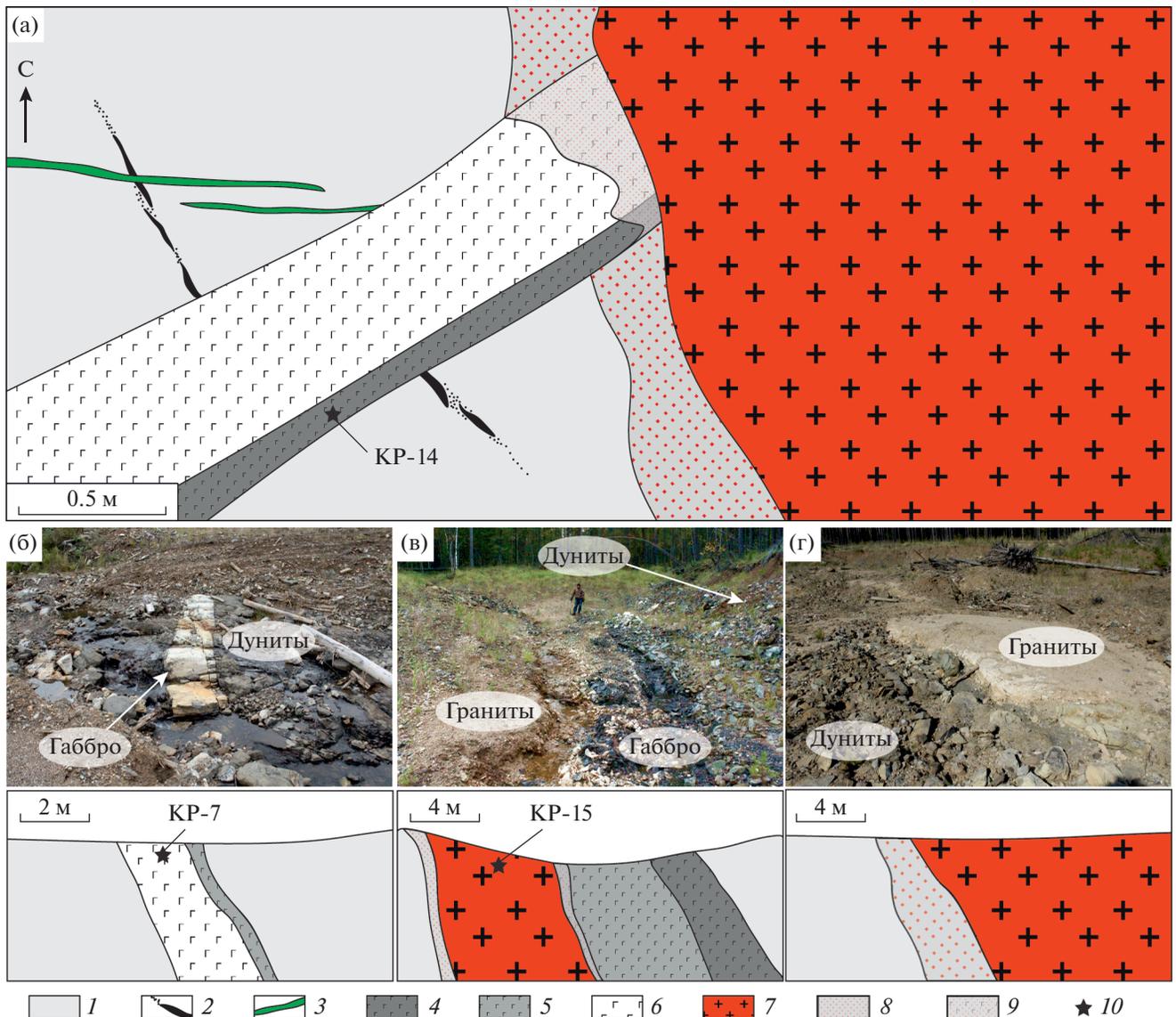


Рис. 2. Характер взаимоотношения дайковых тел с вмещающими дунитами: а – план расположения жильных тел в верховьях Первоначального лога р. Большая Каменушка; б–г – фото точек отбора проб для изотопных исследований в разрезах. Условные обозначения: 1 – дуниты, 2 – массивные и прожилково-вкрапленные хромититы, 3 – прожилки клинопироксенитов, 4 – горнблендиты, 5 – амфибол-плагиоклазовые габбро-пегматиты, 6 – пегматоидное лейкогаббро, 7 – биотитсодержащие граниты, 8 – актинолит-хлоритовые аподунитовые метасоматиты, 9 – апогаббровые эпидот-хлоритовые метасоматиты, 10 – точки отбора проб.

призматических, часто зональных, кристаллов магнезиогастингсита и короткопризматических или таблитчатых зональных индивидов плагиоклаза, по составу отвечающего лабрадору № 50–55 (рис. 36). По характеру взаимоотношения индивидов минералов в породе ее структура может быть определена как габбровая. Часто наблюдается переход от грубозернистых разновидностей габбро к пегматитам с сохранением структурных особенностей. В редких случаях в телах габбро-пегматитов проявляется однонаправленная ориентировка длиннопризматических кристаллов амфибола. Они направлены от зальбанда дайки к ее центральной части, иногда – с отчетливым

проявлением геометрического отбора. Текстура амфиболовых габбро массивная.

Наиболее поздними по времени внедрения являются граниты. Они состоят в равных пропорциях из кварца, щелочного полевого шпата и плагиоклаза, состав которого варьирует от олигоклаза № 20–25 до альбита. Из второстепенных минералов в граните обнаружены биотит и мусковит, а также апатит, титанит, циркон и ильменит. В последнем были встречены структуры распада с обособлениями мелких кристаллов оксида Nb и Ta. В протолочках и концентратах, полученных в ходе извлечения циркона, было встречено

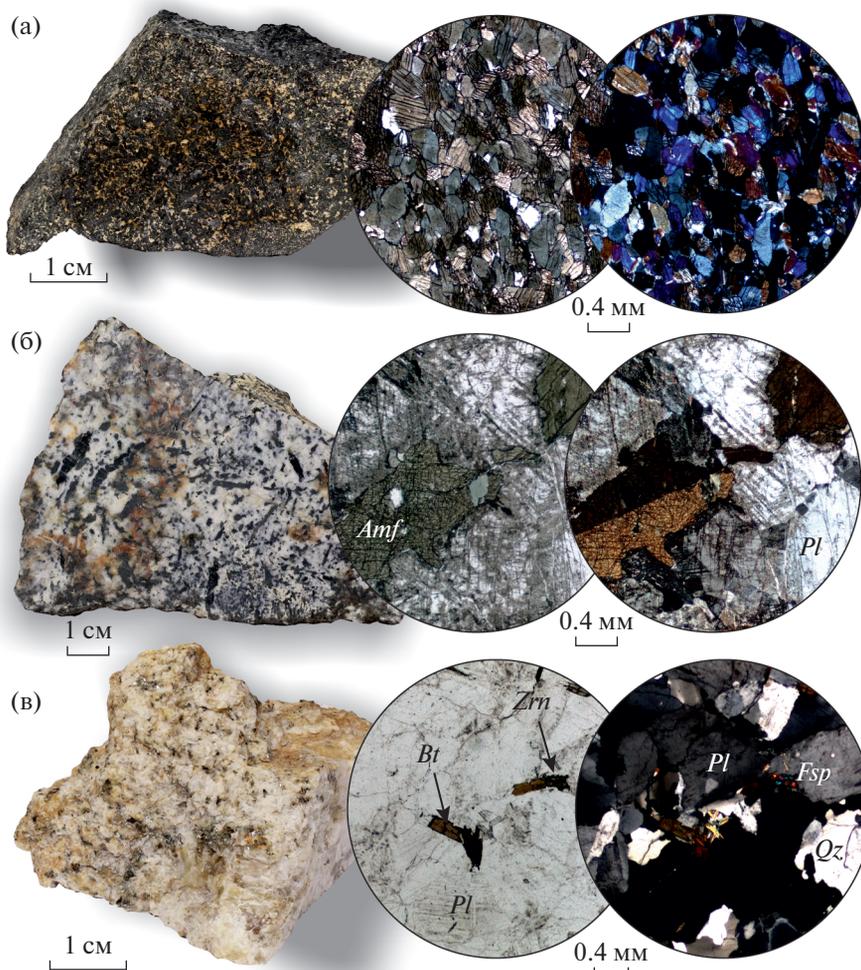


Рис. 3. Фото образцов и микроструктур пород, из которых выделены цирконы для определения U-Pb возраста: а – мелко-среднезернистый горнблендит (КР-14); б – крупнозернистое плагиоклаз-амфиболовое габбро (КР-7); в – среднезернистый биотитосодержащий гранит (КР-15). *Amf* – амфибол, *Bt* – биотит, *Pl* – плагиоклаз, *Fsp* – щелочной полевой шпат, *Qz* – кварц, *Zrn* – циркон.

значительное количество зерен Се-монацита и ксенотима. Структура гранитов среднезернистая гипидиоморфнозернистая (рис. 3в). Непосредственно в гранитовых телах отмечаются участки увеличения зернистости с переходом их в пегматоидные разновидности и гранитовые пегматиты с графической и блоковой структурой, обогащенные мусковитом турмалином и гранатом.

Геохимические особенности дайковых пород Каменушенского массива

Габбро-пегматит, так же, как и горнблендит из даек Каменушенского массива, характеризуется слабо дифференцированным характером распределения РЗЭ $(La/Sm)_n = 2.45-3.83$, $(Gd/Yb)_n = 2.10-2.19$. По характеру распределения РЗЭ

Таблица 2. Химический состав пород, отобранных для определения абсолютного U-Pb возраста по циркону в мас. %

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	Сумма
КР-14	45.45	1.11	14.42	7.70	6.00	9.29	12.08	0.22	1.95	0.36	0.22	1.16	100.10
КР-7	48.20	0.46	22.88	6.96	2.50	2.53	9.33	0.09	4.07	0.52	0.26	2.27	100.07
КР-15	72.91	0.06	15.63	0.31	0.40	0.39	2.86	0.02	4.87	0.74	0.00	1.80	100.02
КР-12	74.27	0.06	15.07	0.23	0.04	0.03	0.96	0.03	4.23	4.35	0.00	0.25	99.89

Примечания. КР-14 – горнблендит, КР-7 – габбро-пегматит, КР-15 – плагиогранит, КР-12 – гранитный пегматит.

горнблендиты и габбро-пегматиты близки к спектрам габброидов Уральского платиноносного пояса (рис. 4а). В то же время, граниты дайковых тел в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива по сравнению с габбро-пегматитами и горнблендитами характеризуются в целом низкими содержаниями редкоземельных элементов и отчетливо заметной положительной европиевой аномалией (рис. 4а). Такой характер распределения РЗЭ в гранитах указывает на отсутствие прямой генетической связи между ними и жильными породами основного состава. В то же время, характер распределения РЗЭ в гранитах даек в дунитах Каменушенского массива наиболее близок к гранитам Черноисточинского массива, имеющим анатектическую природу (Ферштатер и др., 2013). Аналогичные по геохимическим особенностям и возрастным взаимоотношениям с ультрамафическими породами гранитоиды также описаны в пределах Кытлымского плутона на Северном Урале (Ефимов и др., 2005) и Мачевнинского массива Корякско-Камчатского платиноносного пояса (Кутырев, Жирнова, 2019).

При анализе поликомпонентных спайдер-диаграмм (рис. 4б, 4в; табл. 3) сходство между габбро-пегматитом и горнблендитом становится очевидным. Для обеих пород характерны высокие содержания Sr, что в целом характерно для интрузивных габбро платиноносного пояса и отдельных мафических дайковых тел (Ферштатер, 2013). В ходе анализа характера распределения малых компонентов в мафитах и гранитоидах установлен целый ряд общих черт. Так, на фоне низких содержаний большинства редких элементов, повышенными концентрациями выделяются крупноионные литофильные элементы – K, Ba, Sr, P. Наряду с этим, гранитам свойственно уменьшение содержания РЗЭ элементов по сравнению с другими породами, включая габброиды.

Детальные геохимические исследования пород Платиноносного пояса Урала позволили выявить геохимические особенности габброидов разных серий (Ферштатер, 2013). Сопоставление результатов, полученных для мафических даек Каменушенского массива, с данными по геохимическим особенностям габбро ППУ (рис. 5), позволило установить, что по сочетанию элементов-примесей габбро и габбро-пегматиты, образующие дайковые тела, наиболее близки к габброидам дунит-клинопироксенит-габбровой серии (Ферштатер, 2013). В то же время, горнблендиты Каменушенского массива по концентрации и соотношению элементов-примесей аналогичны габброидам собственно габбровой серии (Ферштатер, 2013).

Морфологические особенности цирконов

Циркон в качестве акцессорного минерала широко распространен во всех видах изученных

пород. В дайках габбро-пегматитов встречены короткопризматические идиоморфные зерна, размер которых превышает 200 мкм (рис. 6а). В катодных лучах в режиме катодолюминесценции ярко проявлено их грубо зональное и секториальное строение (рис. 6б). Цирконы находятся в сростаниях с магнезиогастенгситом и апатитом (рис. 6в), и несколько реже могут быть встречены отдельно от мафических минералов (рис. 6г). Часто можно наблюдать в них локализованные вдоль трещин вторичные включения хлорита и эпидота (рис. 6д).

Циркон из горнблендитовых даек, по сравнению с цирконом из габбро-пегматита, характеризуется несколько большим удлинением и не столь ярко выраженным в режиме катодолюминесценции зональным и, особенно, секториальным строением (рис. 7а, 7б). При этом, характерной чертой цирконов из горнблендита является зональность по Hf (рис. 7г, 7д). В породе циркон был встречен в сростаниях с альбитом, калиево-натриевым полевым шпатом и ильменитом (рис. 7в).

Цирконы из гранитов имеют длиннопризматический облик, слабо выраженные, тупоугольные грани дипирамиды (рис. 8а, 8б), и практически не проявленную в катодных лучах зональность. Отсутствие свечения в режиме катодолюминесценции обусловлено весьма высокими концентрациями урана и тория, вследствие чего зональность в этих кристаллах не наблюдается. В цирконах не обнаружена ростовая зональность, подчеркиваемая закономерным распределением примесей в кристаллах, что отчетливо отражено на изображениях в обратно-рассеянных электронах (рис. 8б). Не обнаружены также признаки присутствия древних ядер в кристаллах циркона. Цирконы сростаются с титанитом (рис. 8в) и кварцем (рис. 8г). В наиболее богатых ураном цирконах наблюдаются фрагменты, испытавшие метамиктный распад (рис. 8д). Их характерной чертой является присутствие включений Се-монацита, ксенотима и уранинита (рис. 8д).

Таким образом, цирконы из разных типов пород отличаются по морфологическим и анатомическим особенностям и ассоциации сопутствующих минералов, обнаруженных в виде включений или сростаний. Главным различием цирконов изученных горных пород является содержание радиоактивных примесей – урана и тория. Для цирконов из габбро-пегматитов характерны наименьшие содержания U: от 30 до 206 г/т и Th: от 7 до 130 г/т (рис. 9) $Th/U = 0.25–0.72$. Содержание U и Th в цирконах из горнблендитов несколько выше, чем в цирконе из габбро-пегматита – 25–573 и 12–256 г/т соответственно (рис. 9), $Th/U = 0.42–0.65$. Самые высокие содержания U и Th среди всех рассматриваемых объектов: 2051–26449 и 287–6021 г/т соответственно выявлены в цирконах из гранитов и гранитовых пегматитов. При этом Th/U отношения являются самыми

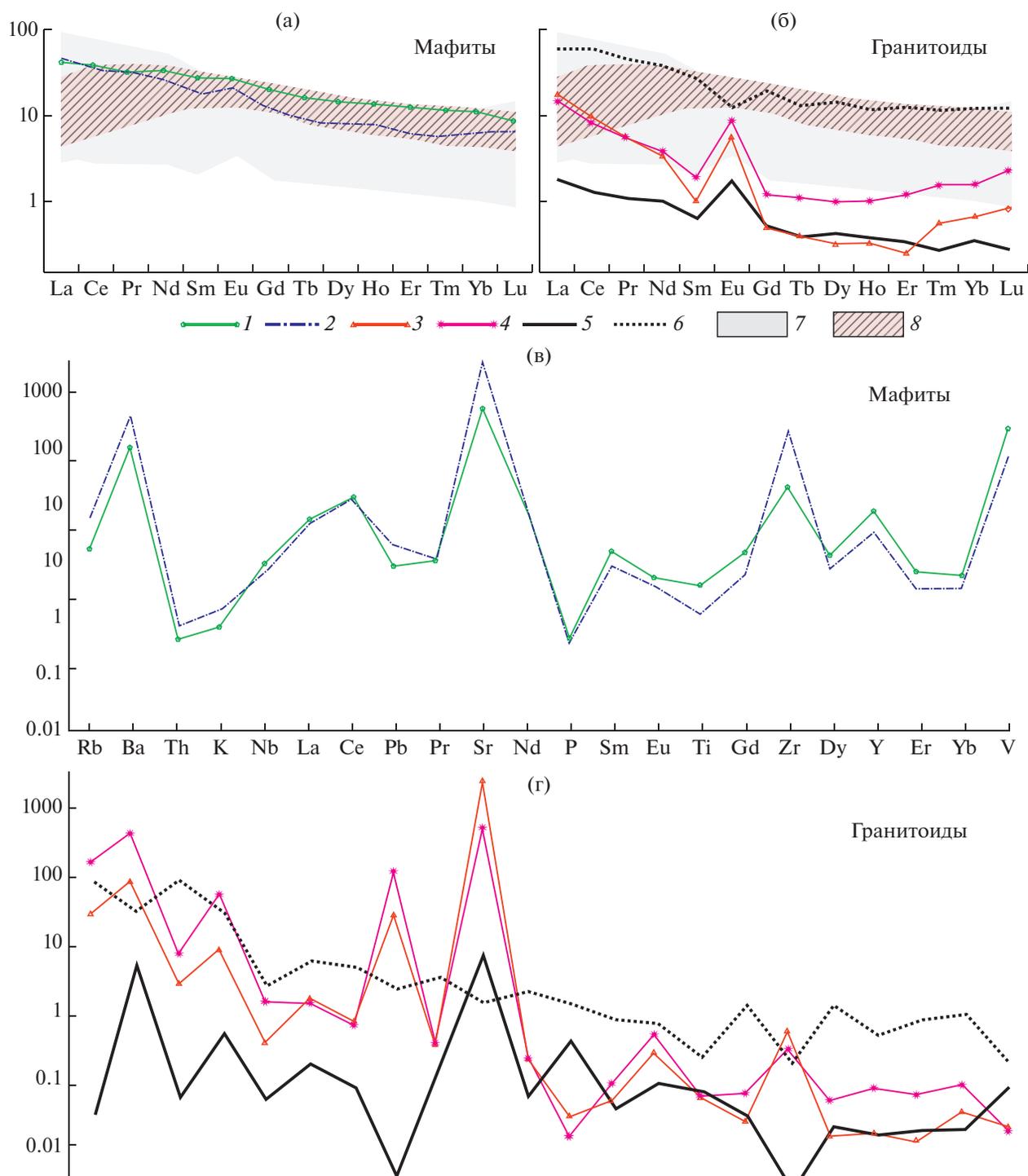


Рис. 4. Диаграммы хондрит нормализованного (McDonough, Sun, 1995) распределения РЗЭ (а, б) и распределения малых компонентов (в, г) в породах даек Каменушенского массива: габброиды: 1 – горнблендит (КР-14), 2 – габбро-пегматит (КР-7); гранитоиды, слагающие дайки в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива: 3 – плагиогранит (КР-15), 4 – гранитный пегматит (КР-12); граниты ППУ по Г.Б. Ферштатеру с соавторами (2009): 5 – анатектические граниты, 6 – граниты, являющиеся продуктами кристаллизационной дифференциации; 7 – поле составов РЗЭ в габбро ППУ (Ферштатер и др., 2009); 8 – поле составов РЗЭ в горнблендитах (Готтман, 2014).

Таблица 3. Содержание элементов-примесей в дайковых породах Светлоборского и Каменушенского массивов в г/т

Химические элементы	Каменушенский массив				
	КР-50	КР-14	КР-7	КР-15	КР-12
	верлит	горнблендит	габбро-пегматит	гранит	гранитный пегматит
La	0.47	10.0	10.5	3.64	4.32
Ce	0.81	23.5	21.5	5.26	5.95
Pr	0.19	2.99	3.00	0.53	0.51
Nd	1.13	15.2	12.3	1.75	1.59
Sm	0.51	4.07	2.74	0.30	0.15
Eu	0.18	1.53	1.14	0.53	0.32
Gd	0.55	3.90	2.33	0.26	0.10
Tb	0.08	0.59	0.31	0.04	0.01
Dy	0.60	3.53	1.94	0.27	0.08
Ho	0.12	0.75	0.43	0.06	0.02
Er	0.30	2.01	0.98	0.21	0.04
Tm	0.04	0.29	0.14	0.04	0.01
Yb	0.22	1.85	1.05	0.28	0.11
Lu	0.05	0.21	0.16	0.06	0.02
V	105	382	145	4.13	4.77
Cr	1970	288	17.2	16.9	19.1
Co	77.1	54.8	10.3	0.83	н.п.о.
Ni	500	76.6	23.3	3.43	7.05
Cu	4.05	49.4	32.8	4.00	1.40
Zn	61.8	106	48.3	7.94	3.71
Rb	н.п.о.	3.39	9.46	87.6	16.40
Sr	26.2	635	1920	284	1380
Y	3.35	20.2	10.9	2.38	0.49
Zr	12.1	35.3	207	23.5	42.8
Nb	н.п.о.	2.61	2.14	3.63	0.87
Ba	8.21	114	321	2870	473
Hf	0.10	1.07	3.52	0.86	0.97
Ta	н.п.о.	0.15	0.14	0.28	0.11
Pb	н.п.о.	2.30	4.78	37.3	8.55
Th	н.п.о.	0.21	0.37	0.92	0.32

низкими, варьируя в диапазоне от 0.08 до 0.25, что, как правило, характерно для цирконов из метаморфических и метасоматических пород (Hanchar, Hoskin, 2003).

Результаты U-Pb датирования цирконов из пород даек

Результаты U-Pb анализа цирконов представлены в табл. 4 и на рис. 10. Конкордантный U-Pb возраст, рассчитанный по 15 аналитическим точкам из 7 зерен цирконов из габбро-пегматитов пробы КР-7 (рис. 10а), составил 418.3 ± 4.5 млн лет (СКВО = 0.16). Конкордантный U-Pb возраст, рассчитанный по 14 аналитическим точкам из 7 зерен цирконов из горнблендитов пробы КР-14 (рис. 10б) составил 421.0 ± 2.4 млн лет (СКВО = 0.97). Две точки изотопного состава (7.1; 7.2) в расчете конкордантного возраста не учитывались, так как они имеют существенно более молодой возраст: 396 и 403 млн лет. В пределах ошибок определения значений возрастов, полученных

для цирконов из габбро-пегматитов и горнблендитов, совпали.

На U-Pb диаграмме с конкордией 7 точек изотопного состава цирконов из пробы плагиигранитов КР-15 расположились на конкордии, а 9 точек – вдоль линии “обратной дискордии” (рис. 10в). Цирконы из этой пробы, как было описано выше, характеризуются крайне высокими концентрациями урана. В работе (Williams, Hergt, 2000) показано, что при измерениях на SIMS (ВИМС) (SHRIMP) в цирконах при концентрациях U более ~2500 ppm возникает так называемый “U-Pb матричный эффект”, который приводит к значительному разбросу изотопных отношений и, как правило, завышению (удревнению) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возрастов. Таким образом, мы считаем, что изотопные отношения, полученные в 9 точках для цирконов с высокой концентрацией урана (более 3000 г/т) нельзя использовать для вычислений возраста. При этом, средневзвешенный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст цирконов (рис. 10 г), полученный по всей со-

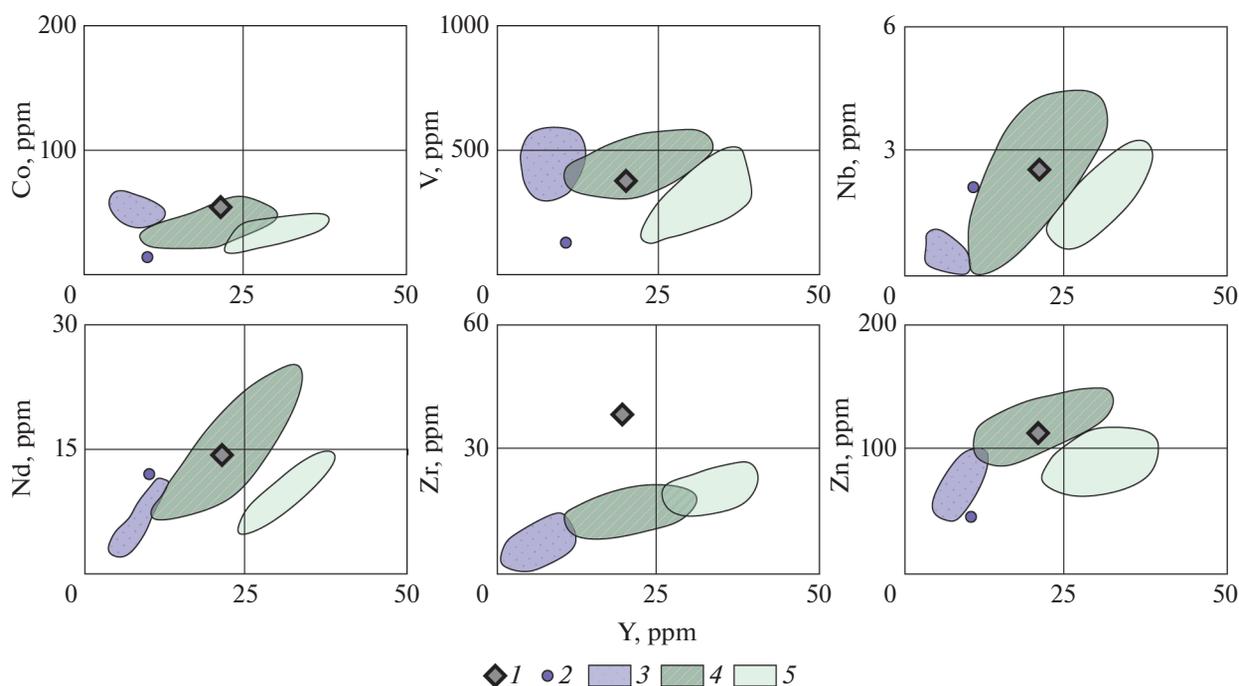


Рис. 5. Диаграммы Y–Co, Y–V, Y–Nb, Y–Nd, Y–Zr, Y–Zn для проанализированных дайковых пород Каменушенского массива: 1 – горнблендит (КР-14), 2 – габбро-пегматит (КР-7). Поля составов габбро серий (Ферштатер и др., 2009): 3 – дунит-клинопироксенит-габбровой, 4 – собственно габбровой, 5 – мелкозернистых амфиболовых габбро.

вокупности измеренных точек ($n = 16$), составил 385.0 ± 6.3 млн лет (СКВО = 0.96). Конкордантный U–Pb возраст, рассчитанный по 7 точкам с наименьшими концентрациями урана (2051–3099 г/т), составил 393.2 ± 2.5 млн лет (СКВО = 0.109).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геологические исследования пространственного расположения даек в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива позволяют сделать вывод, что габбро-пегматиты были сформированы позже, чем дуниты, а гранитные дайки являются самыми молодыми образованиями по отношению ко всем другим магматическим породам. Эти взаимоотношения согласуются с результатами исследований предшественников (Минибаев, Котова, 2017). Горнблендитовые дайки обычно занимают секущее положение по отношению к габбро-пегматитам, однако, часто не выходят за пределы более крупных по размеру даек габбро-пегматитов. Таким образом геологические наблюдения позволяют говорить об относительной возрастной последовательности дайковых тел: габбро-пегматиты – горнблендиты – граниты.

Результаты петрографических и геохимических исследований дайковых пород, залегающих в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива, позволяют предполагать, что мафитовые дайки были сформированы в две стадии. В первую стадию формировались амфиболовые габ-

бро-пегматиты, являющиеся результатом кристаллизации максимально дифференцированных, обогащенных летучими компонентами и некогерентными элементами остаточных расплавов, накопившихся в ходе кристаллизации пород дунит-клинопироксенит-габбровой серии. Во вторую стадию формировались горнблендитовые дайки, в ходе кристаллизации водонасыщенных расплавов, из которых были образованы габбро собственно габбровой серии. Характер геологических взаимоотношений габбро-пегматитов и горнблендитов подтверждает это положение – горнблендиты пересекают дайковые тела габбро-пегматитов, что ранее было отмечено также Г.Б. Ферштатером на других массивах ППУ (2013). Особенности геологического строения Каменушенского массива и его обрамления (Государственная геологическая..., 2003) также не противоречат этому положению. Породы дунит-клинопироксенит-габбровой серии относятся к качканарскому комплексу и являются результатом дифференциации верлитового расплава (Ферштатер, 2013). К востоку от Каменушенского массива в сложении Павдинского полиформационного массива широко распространены габброиды тагило-кытлымского габброноритового комплекса. Эти габбронориты и их водные аналоги – амфиболовые габбро – являются продуктом маловодного или водного базитового магматизма (Ферштатер, 2013). Вероятно, с эволюцией водонасыщенных расплавов связано образование горнблендитовых даек.

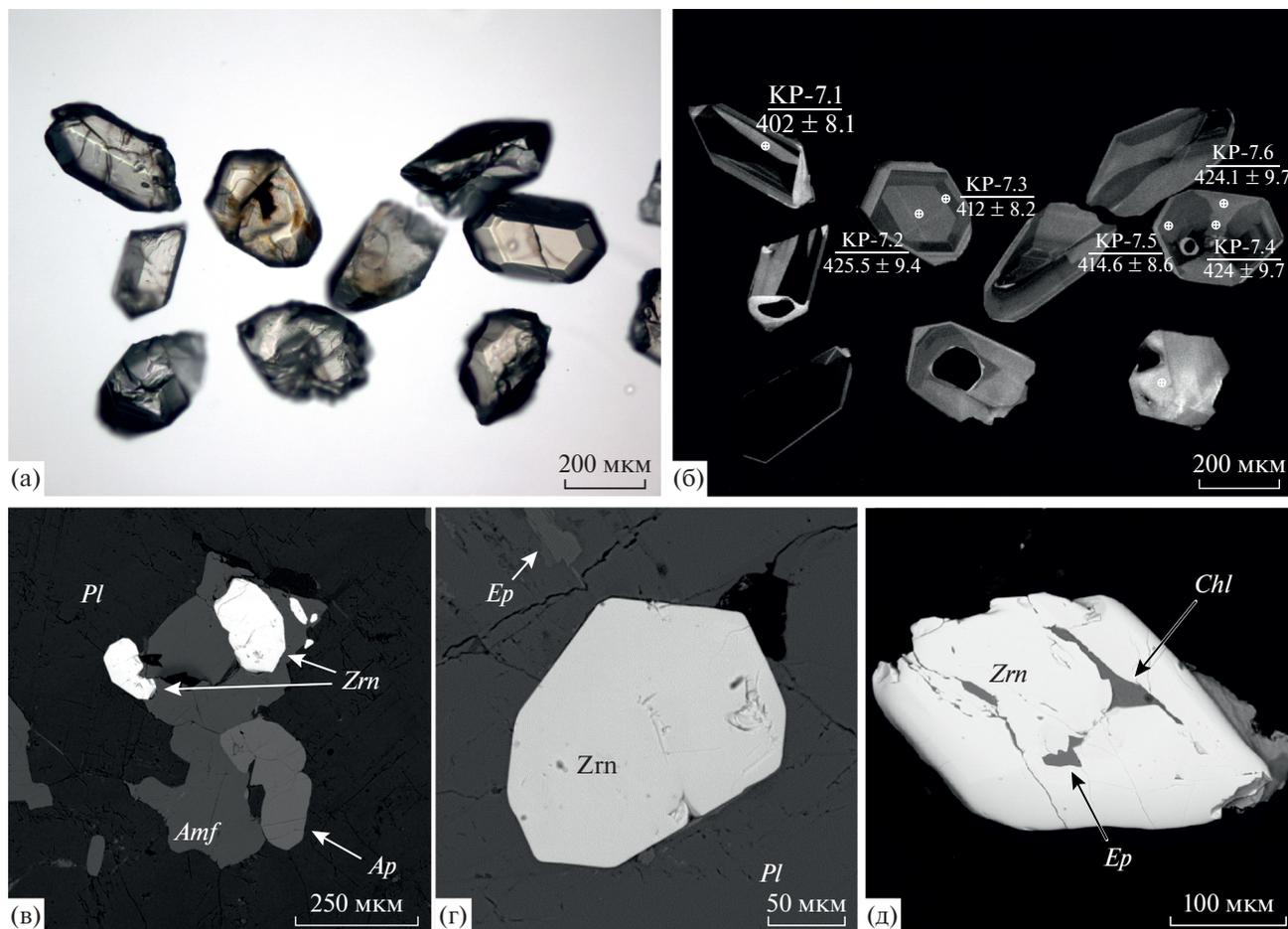


Рис. 6. Цирконы (*Zrn*) из габбро-пегматита Каменушинского массива (KP-7): а – фотография цирконов в проходящем свете, б – катодолуминесцентная фотография цирконов, в–г – BSE изображения цирконов: в – срастание кристаллов циркона с магнезиогастенгситом (*Amf*), апатитом (*Ap*) и плагиоклазом (*Pl*), г – идиоморфное зерно циркона в плагиоклазе; д – новообразованный хлорит (*Chl*) и эпидот (*Ep*) в трещинах в цирконе. Номера точек на рисунке (б) соответствуют номерам анализов в таблице 4.

Таким образом, можно обоснованно утверждать, что амфиболовые габбро-пегматиты, образующие дайки в дунитах Каменушенского массива и являющиеся поздними дифференциатами дунит-клинопироксенит-габбровой серии завершают формирование этой серии. Учитывая, что на момент формирования этих даек клинопироксенит-дунитовые массивы были полностью раскристаллизованы и могли быть подвержены хрупким деформациям, возраст даек можно надежно считать временем завершения ультраосновного магматизма Платиноносного пояса Урала. Горнблендиты, залегающие в дунитах Каменушенского массива и пересекающие тела габбро-пегматитов, являются продуктом водного базитового магматизма (Ферштатер, 2013) и представляют собой жильные породы магматитов габбровой серии. Проанализированные жильные мафические породы, залегающие в дунитах Каменушенского массивов, по набору элементов-примесей наиболее близки к базальтам островных дуг (рис. 11а), за

исключением габбро-пегматитов, экстремально обогащенных цирконием. В целом, такая специфика характерна для “древних” габбро, возраст которых превосходит 380 млн лет (Ферштатер, 2015). Совокупность полученных результатов с учетом формирования платиноносного пояса в островодужных условиях (Иванов, 1998; Иванов, 2015) позволяет также предполагать, что генерация расплавов для разных серий габбро была связана с различной степенью плавления мантийного клина в палеозоне субдукции, что согласуется с выводами Г.Б. Ферштатера (2013).

Граниты, слагающие дайковые тела в дунитах Каменушенского массива, по геохимическим признакам отвечают анатектическим гранитам, описанным в пределах Черноисточинского массива (Ферштатер, 2013). Их геохимические особенности полностью соответствуют гранитам, сформированным в островодужных условиях (рис. 11б). Таким образом, возникновение гранитов, слагающих дайки в дунитах Каменушенского

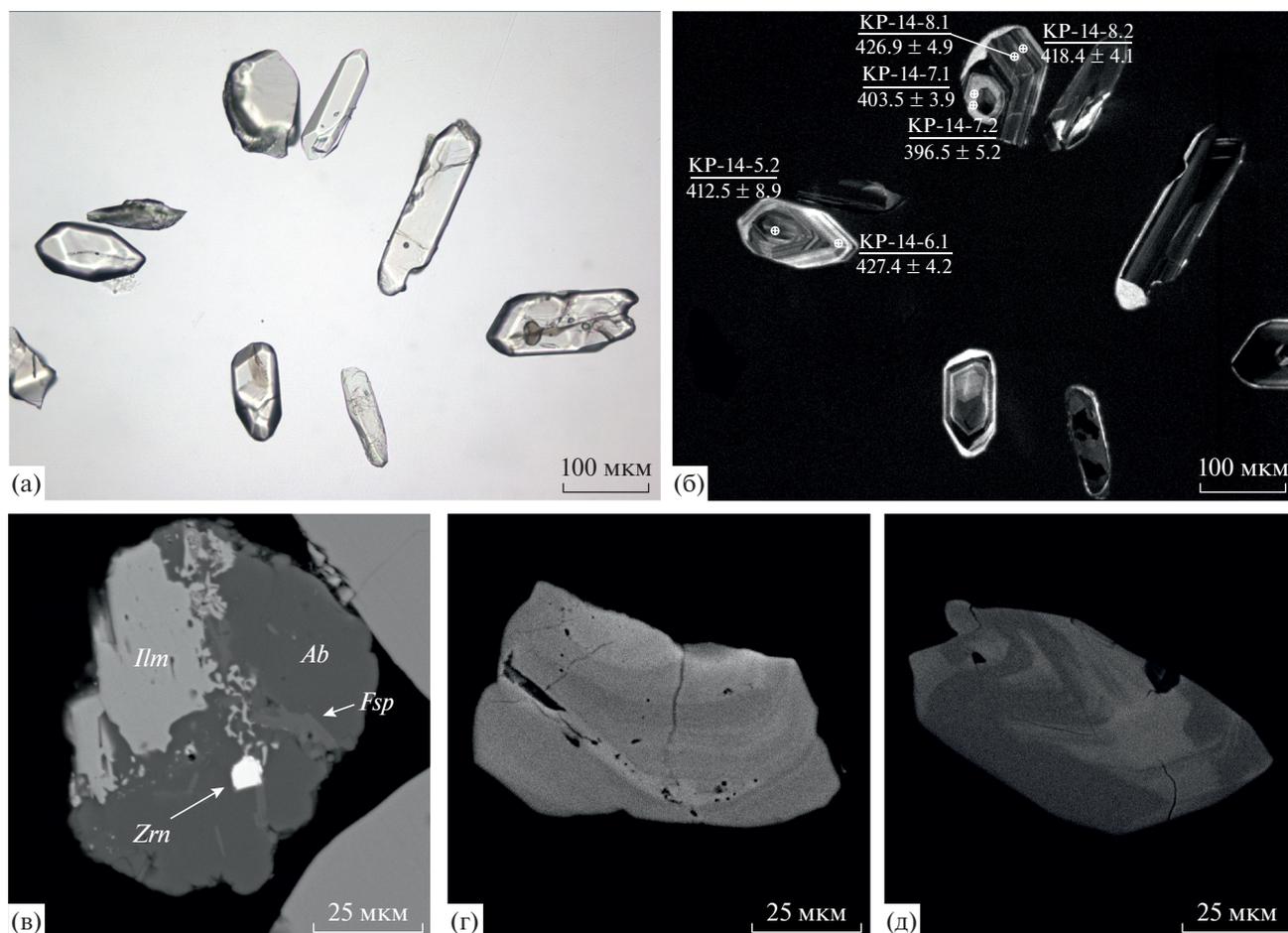


Рис. 7. Цирконы из горнблендитовой дайки Каменушенского массива (KP-14): а – фотография цирконов в проходящем свете, б – катодолюминесцентная фотография цирконов, в–г – BSE изображения цирконов: в – фрагмент раздробленной породы, в котором виден мелкий идиоморфный кристалл циркона (*Zrn*), локализованный в измененном участке; г, д – зональные кристаллы циркона, светлые зоны обогащены Hf. *Ab* – альбит, *Ilm* – ильменит, *Fsp* – щелочной полевой шпат. Номера точек на рисунке (б) соответствуют номерам анализов в таблице 4.

массива, обусловлено процессами частичного плавления уже сформированных ранее габброидов, залегающих в надсубдукционной зоне. Совокупность этих процессов может рассматриваться как смена преимущественно мантийного магматизма на мантийно-коровый, произошедшая 380–385 млн лет назад (Ферштатер, 2015).

Для надежной интерпретации данных геохимических исследований целесообразно обратиться к результатам U-Pb датирования цирконов из пород, слагающих дайки в пределах дунитового “ядра” Каменушенского массива. При этом, необходимо подчеркнуть, что по результатам минералогических исследований цирконы, извлеченные из габбро-пегматитов, горнблендитов и плагиогранитов, несут признаки магматического происхождения, срастаются с породообразующими минералами и не производят впечатления ксеногенных захваченных цирконов, обнаруженных в габбро Платиноносного пояса при исследованиях Волковского габбрового массива (Аникина

и др., 2017). В пользу метаморфического происхождения цирконов в габбро-пегматитах и горнблендитах могут указывать очень грубая секториальность и зональность, а также редкие включения эпидота и хлорита. Однако, высокие Th/U отношения надежно указывают на магматическую природу цирконов. Совокупность минералогических наблюдений и данных об относительном возрасте дайковых пород позволяет считать полученные результаты U-Pb датирования цирконов достаточно достоверными.

Возрастные характеристики пород, слагающих дунит-клинопироксенит-габбровые комплексы, по-прежнему являются предметом широкого обсуждения. Наиболее дискуссионным остается вопрос времени формирования дунитов. Первые изотопные данные о возрастных характеристиках ультрамафитов получены при изучении цирконов из дунитов Юдинского тела, входящего в состав Кытлымского плутона (Veа et al., 2001). При этом, полученные возраста охватывают широкий

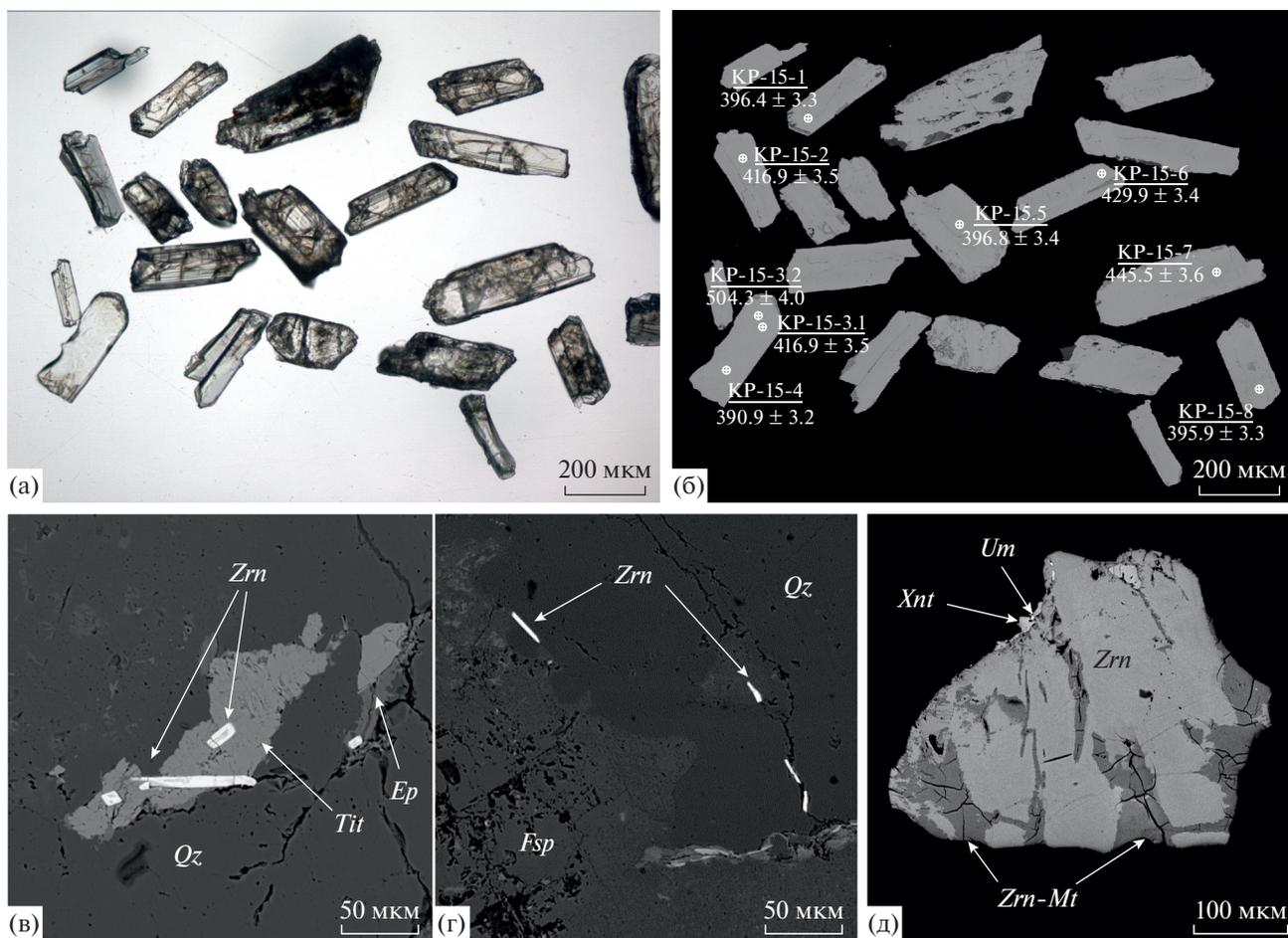


Рис. 8. Цирконы из гранитов Каменушенского массива (KP-15): а – фотография цирконов в проходящем свете, б–д – BSE изображения цирконов, б – общий вид цирконов, в – мелкие длиннопризматические кристаллы циркона (*Zrn*), срастающиеся с титанитом (*Tit*), г – длиннопризматические кристаллы циркона в кварце (*Qz*), д – зерно циркона с включениями ксенотима (*Xnt*) и уранинита (*Um*) и метамиктными участками (*Zrn-Mt*). *Ep* – эпидот, *Fsp* – щелочной полевой шпат. Номера точек на рисунке (б) соответствуют номерам анализов в таблице 4.

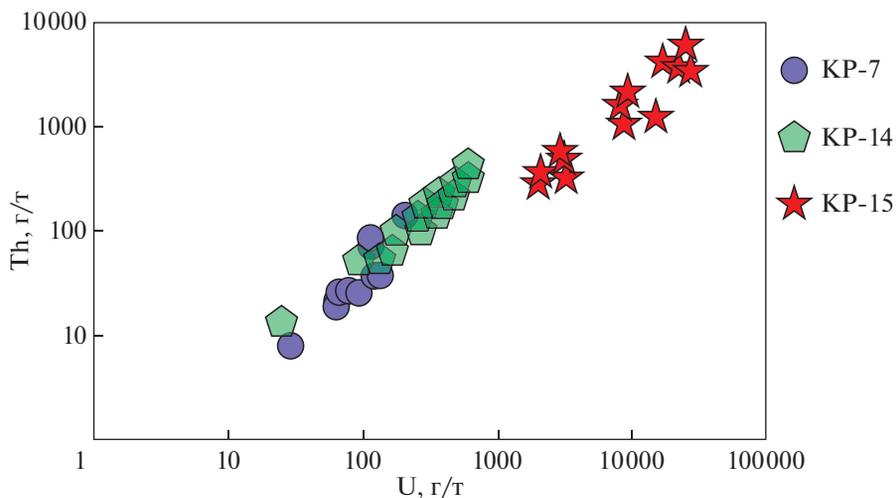


Рис. 9. Зависимость между содержаниями U и Th в цирконах из даек Каменушенского массива: KP-7 – габбро-пегматит, KP-14 – горнблендит, KP-15 – плагиогранит. Анализы выполнены на приборе SIMS SHRIMP-II в ЦИИ “ВСЕГЕИ”.

Таблица 4. U–Pb возраст цирконов из пород габбро-пегматитов (КР-7), горнблендитов (КР-14) и плагиогранитов (КР-15), слагающих дайки в дунитах Каменущенского массива

Образец, кристалл, кратер	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, %	U, мкг/г	Th, мкг/г	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}^*$, мкг/г	Возраст, млн лет				D, %	Изотопные отношения							
						$(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$	\pm	$(^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb})$	\pm		$(^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb})$	\pm	$(^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*)$	\pm	$(^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U})$	\pm	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	\pm
КР-7.1	0.24	110	77.0	0.72	6.11	402.2	8.1	—	—	—	15.53	2.1	0.057	4.8	0.506	5.2	0.0644	2.1
КР-7.12	0.44	66.0	24.0	0.38	3.72	407.1	8.3	—	—	—	15.34	2.1	0.0543	5.9	0.488	6.3	0.0652	2.1
КР-7.14	0.45	65.0	21.0	0.34	3.65	408.4	8.4	—	—	—	15.29	2.1	0.0553	7.6	0.499	7.9	0.0654	2.1
КР-7.3	—	109	54.0	0.51	6.2	412.0	8.2	—	—	—	15.15	2.1	0.0545	4.2	0.496	4.7	0.066	2.1
КР-7.5	—	92.0	25.0	0.28	5.24	414.6	8.6	—	—	—	15.05	2.1	0.055	4.5	0.504	5.0	0.0664	2.1
КР-7.10	0.12	206	130	0.65	11.8	414.7	7.2	—	—	—	15.05	1.8	0.0543	3.0	0.498	3.5	0.0664	1.8
КР-7.9	—	112	41.0	0.38	6.46	420.4	8.3	—	—	—	14.84	2.0	0.0558	4.1	0.519	4.6	0.0674	2.0
КР-7.15	—	122	36.0	0.30	7.09	423.0	7.7	—	—	—	14.75	1.9	0.0541	4.1	0.506	4.5	0.0678	1.9
КР-7.6	—	64.0	19.0	0.31	3.71	424.1	9.7	—	—	—	14.71	2.4	0.0565	5.5	0.53	6.0	0.068	2.4
КР-7.13	—	80.0	26.0	0.34	4.65	424.4	8.4	—	—	—	14.69	2.0	0.0518	4.1	0.486	4.6	0.0681	2.0
КР-7.4	0.38	63.0	21.0	0.35	3.68	424.4	9.7	—	—	—	14.69	2.4	0.0543	6.5	0.51	7.0	0.0681	2.4
КР-7.2	0.34	70.0	21.0	0.32	4.1	425.5	9.4	—	—	—	14.66	2.3	0.054	7.6	0.508	8.0	0.0682	2.3
КР-7.11	0.34	117	70.0	0.62	6.88	426.4	8.5	—	—	—	14.62	2.1	0.058	4.5	0.547	4.9	0.0684	2.1
КР-7.8	0.66	75.0	24.0	0.33	4.49	429.6	9.5	—	—	—	14.51	2.3	0.0544	7.8	0.516	8.2	0.0689	2.3
КР-7.7	—	30.0	7.00	0.25	1.83	441.0	13	—	—	—	14.11	2.9	0.0568	7.7	0.555	8.2	0.0709	2.9
КР-14-7.2	—	93.0	49.0	0.55	5.05	396.5	5.2	—	—	—	15.76	1.3	0.0569	3.7	0.497	4.0	0.0634	1.3
КР-14-7.1	—	314	188	0.62	17.4	403.5	3.9	—	—	—	15.48	1.0	0.0542	2.1	0.483	2.4	0.0646	1.0
КР-14-4.2	0.07	292	135	0.48	16.5	409.8	4.2	—	—	—	15.23	1.1	0.0564	2.2	0.511	2.5	0.0656	1.1
КР-14-5.2	1.04	25.0	12.0	0.51	1.44	412.5	8.9	—	—	—	15.13	2.2	0.0569	11	0.518	12	0.0661	2.2
КР-14-8.3	0.41	573	311	0.56	33.0	416.8	3.7	—	—	—	14.97	0.9	0.0552	2.3	0.508	2.5	0.0668	0.9
КР-14-2.2	0.1	563	356	0.65	32.4	417.5	3.6	—	—	—	14.95	0.9	0.0562	1.7	0.518	1.9	0.0669	0.9
КР-14-8.2	0.13	255	109	0.44	14.7	418.4	4.1	—	—	—	14.91	1.0	0.0561	2.6	0.519	2.8	0.0671	1.0
КР-14-5.1	0.05	554	299	0.56	32.0	419.0	3.8	—	—	—	14.89	0.9	0.0558	1.6	0.517	1.9	0.0672	0.9
КР-14-3.1	0.17	226	127	0.58	13.1	420.3	7	—	—	—	14.84	1.7	0.0565	2.8	0.525	3.3	0.0674	1.7
КР-14-1.1	0.18	325	157	0.50	18.9	421.5	4	—	—	—	14.80	1.0	0.0559	2.5	0.521	2.7	0.0676	1.0

Таблица 4. Окончание

Образец, кристалл, кратер	$^{206}\text{Pb}_{\text{с}}$, %	U, мкг/г	Th, мкг/г	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}^*$ мкг/г	Возраст, млн лет				Д, %	Изотопные отношения							
						$(1)^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	\pm	$(1)^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}$	\pm		$(1)^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$\pm\%$	$(1)^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$	$\pm\%$	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	$\pm\%$	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	$\pm\%$
КР-14-2.1	0.06	485	281	0.60	28.2	422.1	4	—	—	14.78	1.0	0.0543	1.8	0.506	2.0	0.0677	1.0	
КР-14-4.1	0.37	152	62.0	0.42	8.92	423.9	4.9	—	—	14.71	1.2	0.0538	4.4	0.504	4.6	0.068	1.2	
КР-14-8.1	0.10	181	100	0.57	10.7	426.9	4.9	—	—	14.61	1.2	0.056	2.8	0.529	3.1	0.0685	1.2	
КР-14-1.2	0.25	461	234	0.52	27.2	427.4	3.8	—	—	14.59	0.9	0.0553	2.3	0.523	2.5	0.0685	0.9	
КР-14-6.1	0.21	375	197	0.54	22.1	427.4	4.2	—	—	14.59	1.0	0.0551	2.6	0.521	2.8	0.0686	1.0	
КР-14-3.2	0.52	136	56.0	0.43	8.08	428.6	5.4	—	—	14.55	1.3	0.0536	8.6	0.508	8.7	0.0687	1.3	
КР-15-8	0.14	2051	290	0.15	112	395.9	3.3	30	434	15.79	0.9	0.0555	1.4	0.485	1.6	0.0633	0.9	
КР-15-1	0.17	2197	287	0.13	120	396.4	3.3	30	433	15.77	0.9	0.0555	1.3	0.486	1.6	0.0634	0.9	
КР-15-5	0.18	2289	344	0.16	125	396.8	3.4	35	404	15.75	0.9	0.0548	1.5	0.48	1.8	0.0635	0.9	
КР-15-4	0.03	2450	355	0.15	132	390.9	3.2	20	377	16.00	0.9	0.0541	0.9	0.467	1.2	0.0625	0.9	
КР-15-11	0.78	2651	357	0.14	143	390.7	3.3	49	418	16.00	0.9	0.0551	2.2	0.475	2.3	0.0625	0.9	
КР-15-10	0.08	2881	474	0.17	154	389.9	3.3	27	384	16.04	0.9	0.0543	1.2	0.467	1.5	0.0624	0.9	
КР-15-2	0.19	3030	506	0.17	174	416.9	3.5	32	387	14.97	0.9	0.0544	1.4	0.501	1.6	0.0668	0.9	
КР-15-13	0.03	3099	371	0.12	167	393.0	3.2	19	365	15.91	0.9	0.0539	0.8	0.467	1.2	0.0629	0.9	
КР-15-9.1	0.02	8113	1533	0.2	474	423.7	3.4	11	390	14.72	0.8	0.0545	0.5	0.51	1.0	0.0679	0.8	
КР-15-6	0.04	8288	959	0.12	491	429.9	3.4	13	383	14.50	0.8	0.0543	0.6	0.516	1.0	0.069	0.8	
КР-15-12	0.05	9085	2116	0.24	529	422.2	3.4	13	364	14.77	0.8	0.0538	0.6	0.502	1.0	0.0677	0.8	
КР-15-12	0.01	15150	1172	0.08	934	446.6	3.5	8	384	13.94	0.8	0.0543	0.4	0.537	0.9	0.0717	0.8	
КР-15-7	0.07	16623	4011	0.25	1020	445.5	3.6	13	369	13.97	0.8	0.054	0.6	0.532	1.0	0.0716	0.8	
КР-15-3.1	0.03	22562	3461	0.16	1530	490.6	3.9	7	381	12.65	0.8	0.0542	0.3	0.591	0.9	0.0791	0.8	
КР-15-3.2	0.01	24906	6021	0.25	1740	504.3	4	6	395	12.29	0.8	0.0546	0.3	0.612	0.9	0.0814	0.8	
КР-15-10.	0.10	26449	3387	0.13	1870	509	4	14	380	12.17	0.8	0.0542	0.6	0.614	1.0	0.0822	0.8	

Примечания. Погрешности приводятся на уровне 1σ. Ошибка в калибровке стандарта не превышала 0.5%. $\text{Pb}_{\text{с}}$ и Pb^* обозначают обыкновенный и радиогенный свинец, соответственно. (1) — внесена поправка на обыкновенный свинец по измеренному ^{204}Pb . К — коэффициент корреляции ошибок определения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Д — коэффициент дискордантности: $100 \cdot ((1 - (\text{возраст } ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) / (\text{возраст } ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})) / (\text{возраст } ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}))$.

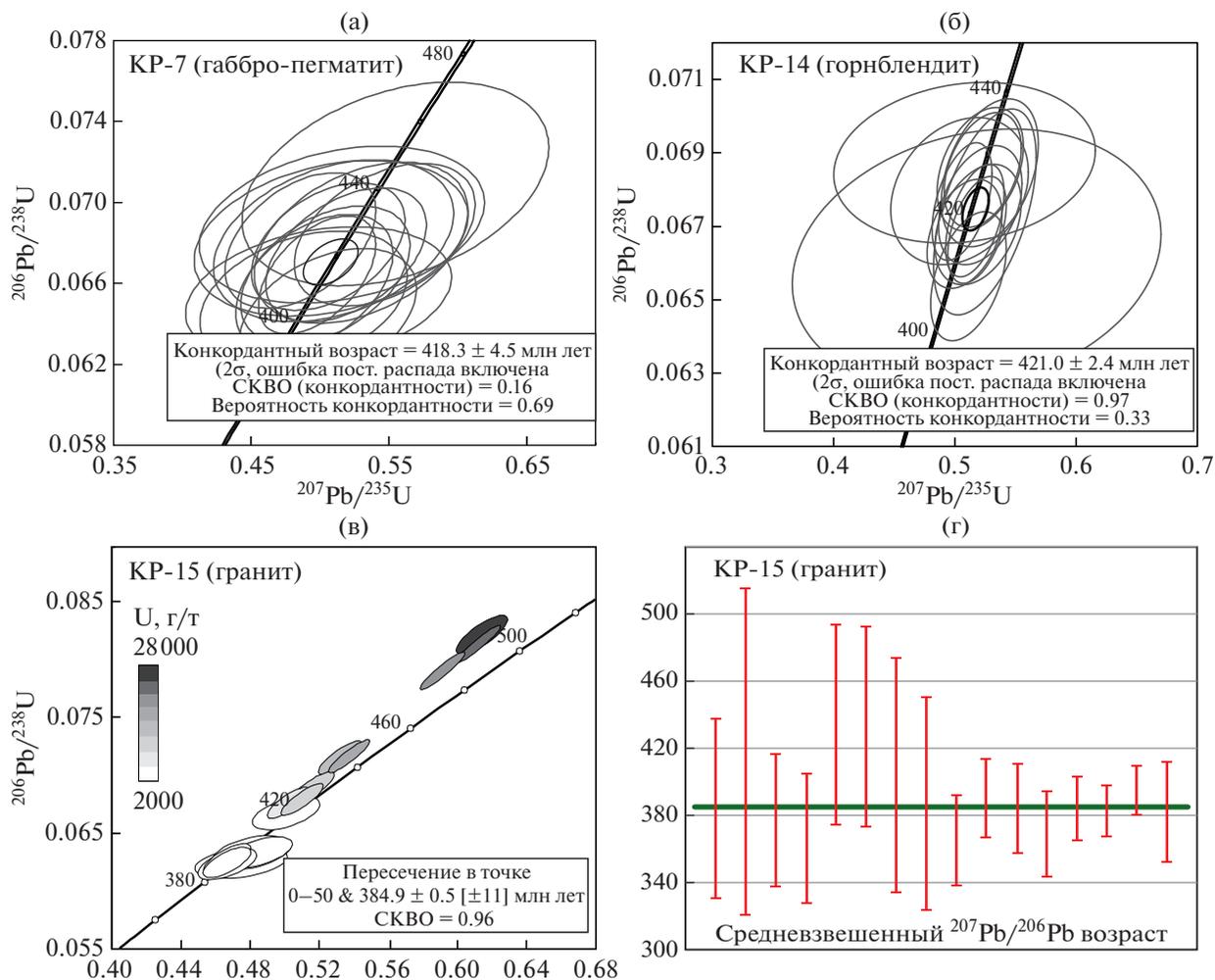


Рис. 10. U-Pb диаграммы с конкордией (а–г) для цирконов из габбро-пегматитов (KP-7), горнблендитов (KP-14) и плагиогранитов (KP-15), а также средневзвешенный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст цирконов из гранитов (д).

диапазон – от архея до верхнего палеозоя. Дальнейшие попытки (Малич и др., 2009) датирования цирконов из дунитов не позволили прийти к единому мнению о времени формирования ультрамафической части дунит-клинопироксенит-габбровой серии. Изучение магматических пород Кытлымского массива (Попов, Беляцкий, 2005) позволило прийти к выводу о временной разобщенности более древних низкощелочных пород дунит-клинопироксенит-тылаитовой ассоциации и силурийских габбро. Однако, если возраст начала формирования интрузивов дунит-клинопироксенит-габбровой формации остается предметом дискуссии, то время завершения развития магматитов этой формации возможно установить с высокой степенью достоверности.

По разным литературным источникам возраст окончания формирования пород ультрамафит-мафитовой серии на основании исследования дайкового комплекса Светлоборского (Иванов, Калеганов, 1993) и Кытлымского (Пушкарев,

Ронкин, 2014; Пушкарев и др., 2018) массивов может быть оценен как позднесилурийский–раннедевонский. Результаты наших исследований согласуются с данными предшественников. Однако, важно подчеркнуть, что по результатам исследования пород дайкового комплекса в дунитовом ядре Каменушенского массива, позднесилурийский возраст характерен как для габбро-пегматитов, являющихся дифференциатами магматитов дунит-клинопироксенит-габбровой серии, так и для горнблендитов – дифференциатов, собственно габбровой серии. Для последних был получен возраст 421 ± 2.4 млн лет, что близко к времени кристаллизации остаточного расплава, формирующегося при становлении габброноритовых интрузивов габбровой формации (Bosch et al., 2006). Именно этот возраст принят как время формирования габбрового (габброноритового) комплекса в составе Платиноносного пояса Урала (Аникина и др., 2017). Таким образом, время окончания формирования дунит-клинопироксенит-габбровой серии и время активного

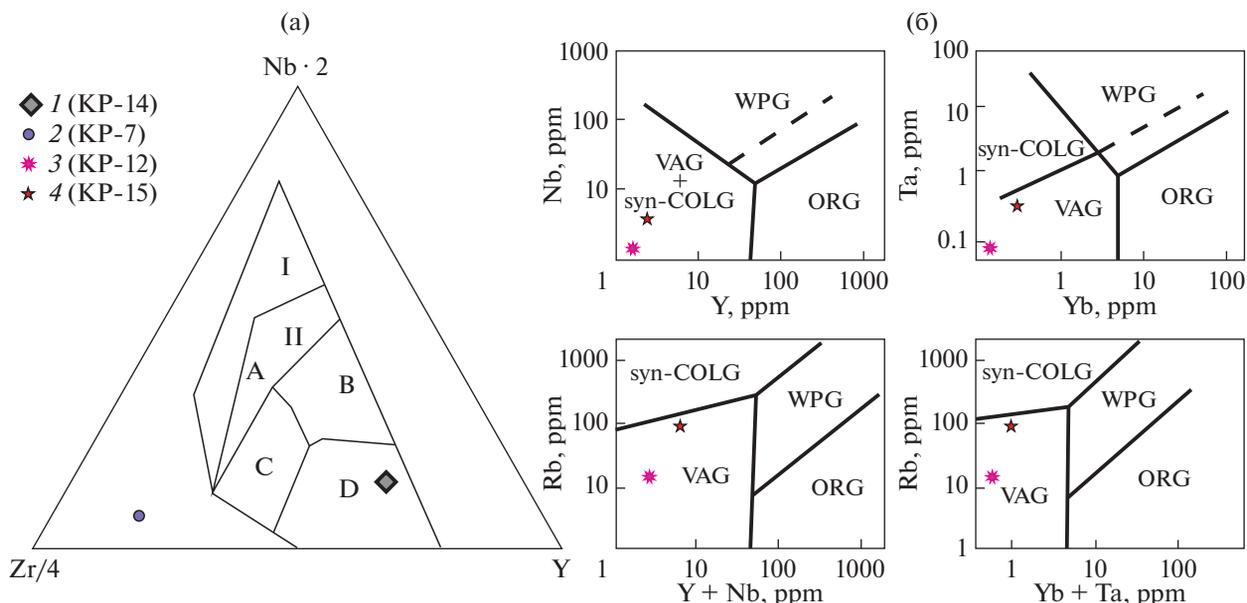


Рис. 11. Положение фигуративных точек анализов исследованных пород на дискриминационных диаграммах для мафитов (а) по (Meshide, 1986) и гранитоидов (б) по (Pearce et al., 1984). Поля: А-I – внутриплитные щелочные базальты, А-II – внутриплитные толеиты, В – E-тип MORB, С – базальты океанических дуг, D – N-тип MORB и IAB – базальты островных дуг, VAG – граниты вулканических дуг, syn-COLG – синколлизонные граниты, WPG – внутриплитные граниты, ORG – граниты океанических хребтов, пунктирная линия – граница ORG для аномальных рифтов. Породы из даек Каменушенского массива: 1 – среднезернистый горнблендит; 2 – амфиболовое габбро; 3 – гранитный пегматит; 4 – среднезернистый плагиогранит. В скобках указаны номера проб.

развития магматитов собственно габбровой серии укладывается во временной промежуток от 423.4 до 413.5 млн лет.

Анатектические граниты, слагающие дайки в дунитах Каменушенского массива, по данным датирования цирконов, обладают возрастом $384 \pm \pm 0.5$ млн лет. Такие возрасты не характерны для магматитов Платиноносного пояса Урала. Установлено, что габброиды габбровой серии ППУ комагматичны толщам Тагильской вулканогенной зоны (Ферштатер, 2013), при этом, этапы магматической активности Платиноносного пояса и Тагильской вулканогенной зоны практически совпадают (Ферштатер, 2013), и в пределах Тагильской вулканической дуги окончание интрузивного магматизма связано с внедрением магматитов габбро-диорит-гранитового Азербайханского комплекса (Краснобаев, Ферштатер, 2013). Для них установлен возраст 400–405 млн лет (Ферштатер, 2013). Более древний возраст присущ гранитам и другим породам лейкогаббро-анортозит-плагиогранитовой серии, связанной с частичным плавлением сформированных ранее габброидов. Их формирование укладывается во временной промежуток от 425 до 415 млн лет (Ферштатер, 2013). Таким образом, процессы частичного плавления габбро и формирования анатектических гранитов в пределах Платиноносного пояса не закончились 415 млн лет, как предполагалось ранее, а продолжались на всем протяжении становления Тагильской вулканической зоны и сопровождали

процесс перехода от известково-щелочного островодужного магматизма к толеитовому базальтовому магматизму в условиях задугового спрединга, завершившегося формированием рифтогенных мелкозернистых амфиболитовых габбро около 350 млн лет назад (Ферштатер, 2013). Однако, необходимо подчеркнуть, что цирконы из гранитов по особенностям своего строения и состава и, в частности, вследствие крайне высоких содержания урана и низкого уран-ториевого отношения, могут иметь метасоматическую природу (Zircon, 2003). Обогащение цирконов из гранитов ураном может быть связано с влиянием накопленного в ходе дифференциации расплавов остаточного флюида или перераспределением вещества в результате процессов регионального или контактового метаморфизма. Закономерности строения тел гранитов в дунитах и их петрохимические и петрографические особенности (метасоматические преобразования не выявлены), а также история геологического развития региона исключают возможность проявления значительных процессов преобразования гранитов, которые могли бы нарушить U-Pb систему в цирконах.

ВЫВОДЫ

Геологические взаимоотношения даек, распространенных в интрузивных образованиях зональных дунит-клинопироксенит-габбровых комплексов, а также их относительный и абсолютный

возрасты, являются важным источником информации для реконструкции магматических процессов в пределах Платиноносного пояса Урала и могут найти применение в моделировании становления корневых частей островодужных систем. Важно подчеркнуть, что распространение всех разновидностей пород в дайках от верлитов до плагиогранитов в пределах одного массива, а тем более их взаимное пересечение, является огромной редкостью. Однако одним из объектов, где многочисленные разнообразные по петрографическому составу дайки пересекают друг друга и их относительные возрастные взаимоотношения не вызывают сомнений, является Каменушенский массив, где и были проведены наши исследования. В результате установлено, что дайки, залегающие в пределах дунитового “ядра” Каменушенского дунит-клинопироксенит-габбрового массива, имеют широкий диапазон возрастов, характеризующих разные этапы развития интрузивного магматизма Платиноносного пояса Урала и Тагильской вулканической зоны.

Габбро-пегматиты — это наиболее поздние дифференциаты дунит-клинопироксенит-габбровой серии, и возраст их формирования 418 ± 4.5 млн лет является как возрастом завершения формирования магматитов этой серии, так и временем завершения ультраосновного магматизма в пределах Платиноносного пояса Урала.

Горнблендиты, характеризующиеся секущим положением по отношению к габбро-пегматитам, были сформированы 421 ± 2.4 млн лет назад. По своим возрастным и геохимическим признакам они отвечают габбровой серии, последовательно сменяющей магматиты дунит-клинопироксенит-габбровой серии в Пределах Платиноносного пояса Урала.

Время формирования гранитов, имеющих секущее положение по отношению ко всем дайковым породам, выявленным в дунитах Каменушенского массива, составляет 384 ± 0.5 млн лет. Геохимические особенности исследованных гранитов по многим показателям соответствуют гранитам Черноисточинского массива, имеющим анатектическую природу. Однако, по времени образования граниты, слагающие дайки в дунитах Каменушенского массива, существенно моложе как ранее известных гранитов, относящихся к лейкогаббро-анортозит-плагиогранитной серии ППУ, так и магматитов ауэрбаховского габбро-диорит-гранитового комплекса, завершающего процессы интрузивного магматизма в пределах тагильской вулканической зоны. Таким образом, время проявления гранитоидного магматизма, связанного с процессами анатектического плавления габброидов, может быть расширено до верхнего предела в 384 млн лет, что свидетельствует о проявлении интрузивного магматизма в пределах ППУ, сопровождающего переход от известково-щелочных серий к толеитовой, завер-

шившейся формированием рифтогенных мелкозернистых амфиболитовых габбро около 350 млн лет (Ферштатер, 2013).

Авторы рукописи выражают глубокую признательность Е.В. Пушкареву за замечания, позволившие в значительной мере улучшить текст рукописи статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникина Е.В., Алексеев А.В. (2010) Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала). *Литосфера*. (5), 75-100.
- Аникина Е.В., Краснобаев А.А., Русин А.И., Бушарина С.В., Капитонов И.Н., Лохов К.И. (2012) Изотопно-геохимические характеристики циркона из дунитов, клинопироксенитов и габбро Платиноносного пояса Урала. *ДАН*. **443**(6), 711-715.
- Аникина Е.В., Краснобаев А.А., Пушкарев Е.В., Русин И.А. (2017) Природа циркона в габбро Волковского массива (Средний Урал): проблема возраста и геохронологические следствия. *Литосфера*. 17(4), 84-96.
- Готтман И.А., Пушкарев Е.В. (2009) Геологические данные о магматической природе горнблендитов в габбро-ультрамафитовых комплексах Урало-Аляскинского типа. *Литосфера*. (2), 78-86.
- Готтман И.А., Пушкарев Е.В., Кудряшов Н.М. (2011) О верхней возрастной границе формирования дунитов Восточно-Хабарнинского габбро-ультрамафитового комплекса на Южном Урале по данным U-Pb-возраста цирконов из жильных горнблендитов. *ДАН*. **438**(2), 217-221.
- Ефимов А.А. (2009) Платиноносный пояс Урала: современное состояние представлений о геологии, природе и истории формирования уникального российского объекта. *Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения*. 1, 176-179.
- Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л., Зидерн С., Крамм У., Лепехина О.П., Попова О.Ю. (2005) Новые U-Pb данные по цирконам плагиогранитов Кытлымского массива: изотопный возраст поздних событий в истории Платиноносного пояса Урала. *ДАН*. **403**(4), 512-516.
- Заварицкий А.Н. (1928) Коренные месторождения платины на Урале. Л.: Изд-во Геологического комитета, 56 с.
- Иванов К.С. (1998) *Основные черты геологической истории (1.6–0.2 млрд лет) и строения Урала*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 252 с.
- Иванов К.С. (2015) Время формирования динамотермального ореола Платиноносного пояса Урала. *ДАН*. **461**(2), 193-196.
- Иванов О.К. (1997) Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 488 с.
- Иванов О.К., Калеганов Б.А. (1993) Новые данные о K-Ag возрасте ультрамафитов Платиноносного пояса Урала. *ДАН*. **328**(6), 720-724.
- Изох А.Э., Вишневецкий А.В., Поляков Г.В., Шелепов Р.А. (2011) Возрастные рубежи пикритового и пикродолеритового магматизма Западной Монголии. *Геология и геофизика*. **52**(1), 10-31.

- Кутырев А.В., Жирнова Т.С. (2019) Концентрически-зональные массивы Таманваемского ареала Корякско-Камчатского платиноносного пояса: особенности строения, возраст, петролого-геохимические аспекты. *Тихоокеанская геология*. **38**(4), 45-61.
- Малич К.Н., Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л. (2009) Архейский U-Pb изотопный возраст циркона дунитов Нижне-Тагильского массива (Платиноносный пояс Урала). *ДАН*. **427**(1), 101-105.
- Минибаев А.М., Котова Е.Л. (2017) Геолого-структурные и петрологические особенности дайковых и жильных пород Каменушенского массива (Средний Урал). Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. (12), 31-38.
- Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г., Козлов А.П., Ланда Э.А., Леднева Г.В., Марковский Б.А. (2002) Геохимия магматических серий Гальмоэнанского базит-гипербазитового массива, Корякия. *Тихоокеанская геология*. **21**(2), 79-91.
- Степанов С.Ю., Паламарчук Р.С., Ханин Д.А., Варламов Д.А., Антонов А.В. (2018) Распределение и форма нахождения элементов платиновой группы в хромититах Светлоборского, Вересовоборского и Каменушенского клинопироксенит-дунитового массивов (Средний Урал). *Вестник Московского университета. Серия 4: геология*. (5), 70-69.
- Пушкарев Е.В., Готтман И.А., Травин А.В., Юдин Д.С. (2018) Возраст заключительного этапа ультраосновного магматизма в Платиноносном поясе Урала. *Методы и геологические результаты изучения изотопных геохронометрических систем минералов и пород*, 270-273.
- Пушкарев Е.В., Ронкин Ю.Л., Юдин Д.С., Травин А.В., Лепехина О.П. (2014) Время формирования нефелиновых тылаитов в Платиноносном поясе Урала: изотопные Sm-Nd-, Rb-Sr-, U-Pb-, ⁴⁰Ar-³⁹Ar и K-Ar-датировки и их ограничения. *ДАН*. **455**(2), 205-209.
- Попов В.С., Беляцкий Б.В. (2005) Sm-Nd возраст дунит-клинопироксенит-тылаитовой ассоциации Кытлымского массива, Платиноносный пояс Урала. *ДАН*. **409**(1), 104-109.
- Толстых Н.Д., Телегин Ю.М., Козлов А.П. (2011) Коренная платина Светлоборского и Каменушенского массивов Платиноносного пояса Урала. *Геология и геофизика*. **52**(6), 775-793.
- Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Пушкарев Е.В., Гарути Дж., Монтеро П., Заккарини Ф. (1999) Новые данные по геохимии Платиноносного пояса Урала: вклад в понимание петрогенезиса. *Геохимия*. (4), 352-370.
- Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П., Левин В.Я., Холоднов В.В. (2009) Изотопно-геохимические особенности и возраст цирконов из дунитов уральских массивов платиноносного типа, петрогенетические следствия. *Петрология*. **17**(5), 539-558.
- Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П., Бородин Н.С. (2009) Интрузивный магматизм ранних стадий развития уральского эпиконтинентального орогена: U-Pb геохронология (LA-ICP-MS, Nordsim, SHRIMP-II), геохимия, закономерности эволюции. *Геохимия*. (2), 150-170.
- Fershtater, G.B., Krasnobaev, A.A., Bea, F., Montero P., Borodina N.S. (2009) Intrusive magmatism during early evolutionary stages of the Ural epioceanic orogen: U-Pb geochronology (LA ICP MS, NORDSIM, and SHRIMP II), geochemistry, and evolutionary tendencies. *Geochem. Int.* **47**(2), 143-162.
- Ферштатер Г.Б. (2013) *Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала*. Екатеринбург: Из-во РИО УрО РАН, 368 с.
- Ферштатер Г.Б. (2015) Геохимические тренды габбро и гранитов Урала, отражающие историю геологического развития подвижного пояса. *Геохимия*. (12), 1094-1109.
- Fershtater G.B. (2015) Geochemical trends of gabbro and granites in the Urals: Evidence of the evolutionary history of the mobile belt. *Geochem. Int.* **53**(12), 1064-1079.
- Bea F., Fershtater G.B., Montero P., Whitehouse M., Levin V.Ya., Scarrow J.H., Austreim H., Pushkarev E.V. (2001) Recycling of continental crust into the mantle as revealed by Kytlym dunite zircons, Ural Mountains, Russia. *Terra nova*, 407-412.
- Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M. et al. (2003) TEMORA 1: a new zircon standard for U-Pb geochronology. *Chem. Geol.* **200**, 155-170.
- Bosch D., Bruguier O., Efimov A.A., Krasnobaev A.A. (2006) U-Pb Silurian age for a gabbro of the Platinumbearing Belt of the Middle Urals (Russia): evidens for beginning of closure of the Uralian Ocean. *In: Memoirs Geol. Soc. London*. (32), 443-448.
- Deng, Y., Yuan, F., Zhou, T., Xu, C., Zhang, D., and Guo, X., 2013, (2015) Geoscience Frontiers Geochemical characteristics and tectonic setting of the Tuerkubantao mafic-ultramafic intrusion in West Junggar, Xinjiang, China. *Geoscience Frontiers*. **6**(2), 141-152.
- Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. (2003) Zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America. (53), 500 p.
- Larionov, A.N., Andreichev, V. A. & Gee, D.G. (2004) *The Vendian alkaline igneous suite of northern Timan: ion microprobe U-Pb zircon ages of gabbros and syenite*. The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica (Eds. Gee D.G. & Pease V.L.) Geological Society, London, Special Publications. **30**, 69-74.
- Ludwig K.R. (2001) SQUID 1.02. A User's manual. *Berkeley Geochronology Center. Special Publication*. (2).
- Ludwig K.R. (2003) User's manual for ISOPLOT 3.00. *Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center. *Special Publication*. (4).
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The Composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Meschide M.A. (1986) Method of discriminating between different types of midocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.* **56**, 207-218.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**, 956-983.
- Su, B.-X., Qin, K.-Z., Santosh, M., Sun, H., Tang, D.-M. (2013) The Early Permian mafic-ultramafic complexes in the Beishan Terrane, NW China: Alaskan-type intrusives or rift cumulates? *J. Asian Earth Sciences*. **66**, 175-187.
- Williams I.S. (1998) U-Th-Pb Geochronology by ion microprobe. In: Applications in microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. *Reviews in Economic Geology*. **7**, 1-35.
- Williams I.S., Hergt J.M. (2000) U-Pb dating of Tasmanian dolerites: a cautionary tale of SHRIMP analysis of high-U zircons. *Beyond 2000: New Frontiers in Isotope Geoscience. Abstracts and Proceedings*. (Eds. J.D. Woodhead, J.M. Hergt, W.P. Noble). Lorne, 185-188.

ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПОДВОДНОЙ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ОКРАИНЫ ЮГО-ЗАПАДНОЙ АФРИКИ

© 2021 г. М. А. Левитан^а, *, Т. А. Антонова^а, А. В. Кольцова^а, К. В. Сыромятников^а

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

*e-mail: m-levitan@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 03.10.2020 г.

Впервые описана литолого-фациальная зональность нео- и эоплейстоцена подводной окраины континентальной окраины Юго-Западной Африки по данным глубоководного бурения. Обсчет соответствующих карт, включающих изопакиты, объемным методом А.Б. Ронова позволил рассчитать количественные параметры седиментации для выделенных различных типов плейстоценовых осадков. В течение плейстоцена выросли скорости накопления терригенных и карбонатных отложений. В эоплейстоцене Бенгельский апвеллинг был более интенсивным, чем в неоплейстоцене, что доказано соответствующим увеличением скорости накопления кремнистых и карбонатно-кремнистых осадков.

Ключевые слова: континентальная окраина, Юго-Западная Африка, эоплейстоцен, неоплейстоцен, Бенгельский апвеллинг, площади, массы сухого осадочного вещества, объемы, массы осадков в единицу времени, кремнистые осадки, карбонатные осадки, терригенные осадки

DOI: 10.31857/S0016752521060066

Настоящая статья является частью проекта, посвященного плейстоценовым отложениям подводных частей континентальных окраин Атлантического океана. В его рамках опубликованы материалы по морю Скоша (Левитан и др., 2020), сданы в печать статьи по Карибскому морю и Мексиканскому заливу. В предлагаемой работе впервые будут рассмотрены данные по плейстоценовым отложениям одного из районов развития пассивных континентальных окраин Атлантики — подводной части окраины Юго-Западной Африки.

В качестве базовых методов исследования применены сравнительно-литологический метод Н.М. Страхова (Страхов, 1945), объемный метод А.Б. Ронова (1949), метод фациального анализа океанских отложений И.О. Мурдмаа (1987).

В плане стратиграфии четвертичных отложений использована “старая” шкала (Gradstein et al., 2004), в которой плейстоцен разделен на две основные части: ранний плейстоцен (по возрасту от 1.8 до 0.8 млн лет, округленно) и средний-поздний плейстоцен (от 0.8 до 0.01 млн лет). Они разделены границей между геомагнитными хронами Брюнес и Матуяма. Подошва раннего плейстоцена в магнитостратиграфии представлена верхней границей субхрона Олдувей. Окончание позднего плейстоцена совпадает с началом голоцена. По одному из вариантов российской четвертичной

стратиграфии более ранней части плейстоцена соответствует эоплейстоцен, а более поздней — неоплейстоцен (Алексеев и др., 1997).

В изучаемом районе для стратиграфического расчленения и корреляции (в том числе — четвертичных отложений) использованы методы биостратиграфии (по планктонным фораминиферам, известковому нанопланктону и диатомеям) и магнитостратиграфии (см. ниже ссылки на отчеты по рейсам Проекта глубоководного бурения).

Приведенные в этих отчетах названия литотипов контролировались авторами по приведенным описаниям смер-слайдов и по карбонатности осадков.

СОВРЕМЕННЫЕ УСЛОВИЯ СЕДИМЕНТАЦИИ

В данном параграфе представлены результаты изучения региона, простирающегося от экватора до 35° ю.ш. и от береговой линии Африки до глубины 3000 м. Относительно узкая зона подводной континентальной окраины с севера на юг пересекает пояса развития экваториального, тропического, умеренного гумидного и аридного климатов.

С севера на юг подводная континентальная окраина Юго-Западной Африки граничит с такими крупными структурами как Ангольская глубо-

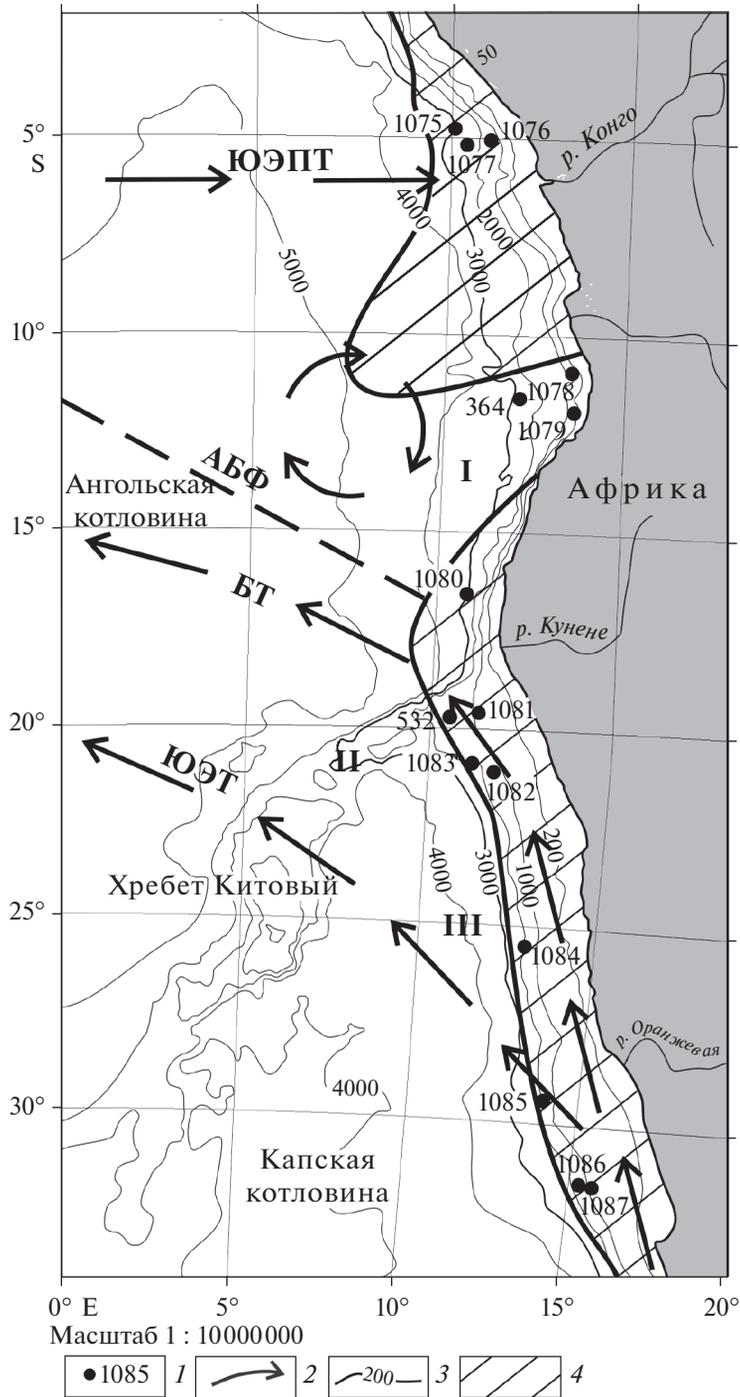


Рис. 1. Расположение скважин глубоководного бурения. Условные обозначения: 1 – скважины глубоководного бурения; 2 – течения (Berger et al., 1998, с изменениями); 3 – изобаты (в м); 4 – области повышенной первичной продукции (Berger et al., 1998, с изменениями), южная область – Бенгельский апвеллинг. Пунктирная линия – Анголо-Бенгельский гидрологический фронт (АБФ). БТ – Бенгельское течение; ЮЭТ – Южно-экваториальное течение; ЮЭПТ – Южно-экваториальное противотечение. I – Ангольская глубоководная котловина; II – Китовый хребет; III – Капская глубоководная котловина.

ководная котловина, Китовый хребет, Капская глубоководная котловина (рис. 1).

В системе поверхностной циркуляции доминирует холодное Бенгельское течение, текущее на север (рис. 1) и являющееся восточной частью

огромного круговорота вод Южной Атлантики. Благодаря дующим из пустыни Намиб юго-восточным пассатам и Экмановскому механизму формируется стоковое течение западного направления и поэтому в структуре вертикальной цир-

куляции основную роль играет Бенгельский (Намибийский) апвеллинг. В нем отклоняющаяся к северу от Антарктического циркумполярного течения струя поднимает с глубины 80–50 м к поверхности южной части изучаемого региона богатые питательными веществами подповерхностные воды, что приводит к формированию повышенной первичной продукции вдоль всей окраины с величинами свыше 180 г С × см²/год (и в несколько раз выше в зоне непосредственно в зоне Бенгельского апвеллинга) (Berger et al., 1998). В современную эпоху влияние отмеченной зоны высокой первичной продукции распространяется до глубины примерно 1000 м. Наиболее выражен Бенгельский апвеллинг южнее 21° ю.ш. Интенсивность апвеллинга в современную эпоху определяется силой ветра (Nelson, 1992). Примерно однажды в 10 лет здесь наблюдается явление Ниньо, когда теплые и соленые поверхностные воды с севера активно поступают на юг. В это время апвеллинг прекращается и происходят заморы рыбы (Батурин, 2004).

Севернее района сочленения Китового хребта и континентальной окраины Африки циркуляция выглядит совсем по-другому (рис. 1). Здесь нет апвеллинга и находится другая крупная ячейка циркуляции (Berger et al., 1998).

Поставка терригенного материала с суши осуществляется реками (перечисление с севера на юг) Конго, Кунене, Оранжевая (рис. 1); а также эоловым путем, причем превалирует поступление эолового материала из пустыни Намиб.

Северная часть исследованной окраины (от 0 до примерно 15° ю.ш.) в современную эпоху является областью доминирования терригенной седиментации (с небольшим пятном диатомовых глин в зоне влияния выносов р. Конго), а южнее преобладают планктоногенные карбонатные осадки, к которым на шельфе и континентальном склоне в районе воздействия Бенгельского апвеллинга добавляются фораминиферовые пески, глауконитовые пески (на шельфе), диатомовые илы и диатомовые глины с фосфоритовыми конкрециями (Емельянов и др., 1989–1990; Батурин, 2004).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На подводной окраине Юго-Западной Африки пробурены скважины в ходе следующих рейсов глубоководного бурения: DSDP №№ 40 (Bolli et al., 1978), 75 (Hay et al., 1984); ODP № 175 (Wefer et al., 1998). Расположение этих скважин показано на рис. 1.

По данным о литологии и стратиграфии четвертичных отложений, полученным в этих рейсах, для временных срезов нео- и эоплейстоцена в поперечной азимутальной проекции нами со-

ставлены литолого-фациальные карты с изопахитами в масштабе 1 : 10 000 000. В качестве батиметрической основы использовалась карта ГЕБКО, опубликованная в 2004 г. (www.gebco.org).

Затем карты были обработаны с помощью объемного метода А.Б. Ронова и таким образом рассчитаны площади и объемы закартированных литологических градаций. Использование приведенных в отчетах по вышеуказанным рейсам данных о влажности и плотности натуральных осадков позволило пересчитать объемы в массы сухого осадочного вещества и далее на этой основе получить значения скоростей накопления осадков.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Неоплейстоцен. На литолого-фациальной карте неоплейстоцена (рис. 2) хорошо видны продольная и поперечная фациальные зональности. С севера до примерно 14° ю.ш. доминируют терригенные гемипелагические глины, которые на траверзе р. Конго на нижнем континентальном склоне замещаются диатомовыми глинами. Далее на юг примерно до 22° ю.ш. расположена карбонатная зона с полями диатомовых наноглин (чуть севернее устья р. Кунене), фораминиферово-кокколитовых глин шельфа и континентального склона, а также фораминиферово-кокколитовых илов на северо-восточном окончании Китового хребта. Южнее (ориентировочно до траверза р. Оранжевой) расположена зона влияния Бенгельского апвеллинга с переслаивающимися фораминиферово-кокколитовыми глинами, гемипелагическими глинами, кокколитовыми илами и диатомово-кокколитовыми глинами. Здесь особенно высока примесь глауконита, обычны фосфоритовые конкреции. Наконец, самая южная часть изученной окраины в неоплейстоцене была покрыта переслаивающимися пачками кокколитовых илов и карбонатных турбидитов.

Следует отметить, что практически все изученные осадки содержат по несколько процентов S_{org} , причем наибольшие значения отмечены в двух местах: на траверзе р. Конго и в зоне влияния Бенгельского апвеллинга.

Мощности осадков свыше 100 м приурочены к зоне смещения вод р. Конго и морских вод, а также к зоне Бенгельского апвеллинга. На большей части подводной окраины преобладают мощности от 100 до 50 м, а в двух районах (между 7° и 22° ю.ш. и к югу от устья р. Оранжевой) почти половину площади окраины в неоплейстоцене занимали осадки мощностью менее 50 м. Практически на всем протяжении исследованного региона наблюдается закономерное уменьшение мощностей от берега в пелагическом направлении.

Обсчет описанной карты с помощью объемного метода А.Б. Ронова показал, что закартирован-

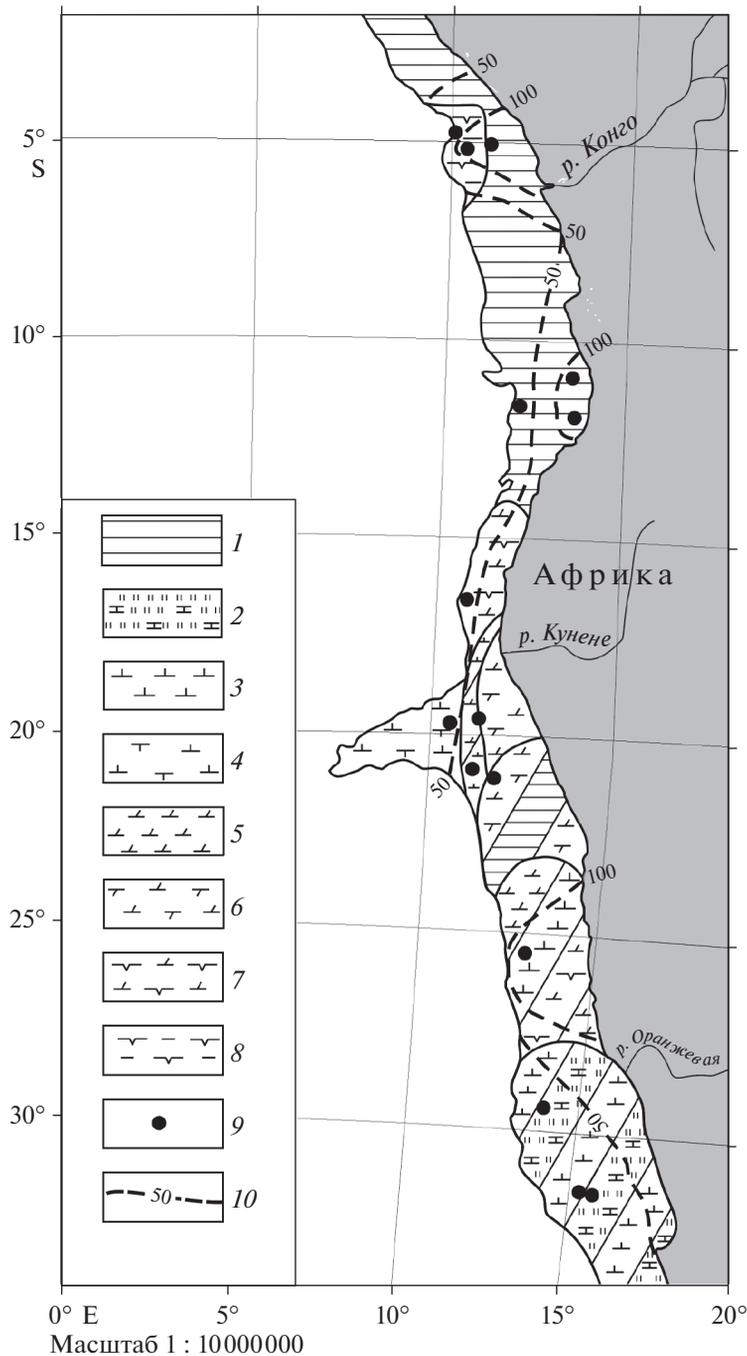


Рис. 2. Литолого-фациальная карта неоплейстоцена. Условные обозначения: 1 – гемипелагические глины; 2 – карбонатные турбидиты; 3 – наноилы; 4 – фораминиферовые наноилы; 5 – наноглины; 6 – фораминиферовые наноглины; 7 – нано-диатомовые глины; 8 – диатомовые глины; 9 – скважины глубоководного бурения; 10 – изопахиты.

ная площадь равна 226.9 тыс. км², а объем накопившихся осадков составляет 14.7 тыс. км³ (табл. 1). В процентном отношении от всего объема содержание гемипелагических глин равно 37.4, наноилы – 18.4, карбонатных турбидитов – 9.5, наноглин – 8.8, кокколито-фораминиферовых глин – 8.2, диатомово-кокколитовых илов – 6.8, диатомовых глин – 4.8, диатомово-кокколитовых глин – 4.1. После пересчета объемов в массы сухого

осадочного вещества (табл. 2) выяснилось, что суммарная масса осадков неоплейстоценового возраста в изученном районе равна 11.4×10^{18} г. Из них сухая масса терригенных отложений составляет 5.4, карбонатных – 4.8, кремнистых – 1.2×10^{18} г.

Эоплейстоцен. Литолого-фациальная карта эоплейстоцена (рис. 3) весьма напоминает неоплейстоценовую карту общей фациальной

Таблица 1. Площади (S , тыс. км²) и объемы (V , тыс. км³) плейстоценовых отложений на подводной окраине Юго-Западной Африки

Возраст	Гемипелагические глины		Диатомовые глины		Диатомовые наноглины		Нанороформини-феровые глины		Нанороформини-феровые илы		Переслаивание наноглин и наноглин				Переслаивание нанороформини-феровых глин и гемипелагических глин			
	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	Наноглины V	Наноглины V	ΣV	S	Нанороформини-феровые глины V	Гемипелагические глины V	ΣV
Q ₂₋₃	74.5	4.6	7.7	0.7	10.0	0.6	8.2	0.6	12.8	0.2	8.2	0.3	0.3	0.6	20.5	0.6	0.9	1.5
Q ₁	82.7	3.9	5.1	0.4	35.6	3.9	5.6	0	15.4	0.5	5.6	0.2	0.2	0.4	0	0	0	0
Возраст	Переслаивание наноглин и диатомовых наноглин										Переслаивание наноглин и карбонатных турбидитов				Переслаивание нанороформини-феровых глин и диатомовых глин			
	S	Наноглины V	Диатомовые наноглины V	ΣV	S	Наноглины V	Карбонатные турбидиты V	ΣV	S	Нанороформини-феровые глины V	Диатомовые глины V	ΣV	Нанороформини-феровые глины V	Диатомовые глины V	ΣV			
Q ₂₋₃	31.0	1.0	1.0	3.0	54.0	1.4	1.4	2.8	0	0	0	0	0	0	0			
Q ₁	0	0	0	0	45.1	1.4	1.4	2.8	6.9	0.26	0.26	0.26	0.26	0.52				
Возраст	Переслаивание нанороформини-феровых глин, гемипелагических глин и диатомовых наноглин										Переслаивание нанороформини-феровых илов, диатомовых глин и диатомовых наноглин				Все осадки			
	S	Нанороформини-феровые глины V	Гемипелагические глины V	ΣV	S	Нанороформини-феровые илы V	Диатомовые глины V	Диатомовые наноглины V	ΣV	S	Диатомовые илы V	Диатомовые наноглины V	ΣV	ΣS	ΣV			
Q ₂₋₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	226.9	14.6			
Q ₁	17.9	0.4	0.4	1.6	12.6	0.21	0.22	0.32	0.75	226.9	14.7							

Таблица 2. Массы сухого осадочного вещества (М, 10^{18} г) и массы сухого осадочного вещества в единицу времени (I, 10^{18} г/млн лет) плейстоценовых отложений подводной окраины Юго-Западной Африки

Возраст	Гемипелагические глины		Диатомовые наноилы		Диатомовые глины		Диатомовые наноглины		Нанофора-миниферовые глины		Нано-глины		Нано-илы		Карбонатные турбидиты	
	М	I	М	I	М	I	М	I	М	I	М	I	М	I	М	I
Нео-плейстоцен	5.4	6.8	0.5	0.7	0.3	0.3	0.3	0.4	0.8	1.0	0.9	1.1	2.0	2.6	1.2	1.6
Эоплейстоцен	4.2	4.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.7	2.7	0.3	0.3	0.1	0.1	0.4	0.4	1.3	1.3

структурой, однако обращает на себя внимание довольно сильное расширение площади, занятой слабокремнистыми и кремнистыми осадками (в том числе и на поверхности северо-восточного окончания Китового хребта). Кроме того, уменьшаются мощности терригенных осадков и возрастают мощности кремнистых отложений.

В результате проведенных расчетов выяснилось, что объем эоплейстоценовых осадков равен 14.8 тыс. км³ (табл. 1). В процентном отношении от всего объема содержание диатомово-кокколитовых глин равно 31.8, гемипелагических глин – 29.1, наноилов – 10.8, карбонатных турбидитов – 9.5, диатомовых глин – 4.8, кокколитово-фораминиферовых (нано) глин – 4.7, диатомово-кокколитовых илов – 2.0, наноглин – 1.4. После пересчета объемов в массы сухого осадочного вещества (табл. 2) оказалось, что суммарная масса осадков эоплейстоценового возраста в изученном районе равна 9.4×10^{18} г. Из них сухая масса терригенных отложений составляет 4.2, карбонатных – 2.1, кремнистых – 3.1×10^{18} г.

Расчет скоростей накопления основных групп осадков (табл. 2) показал, что в течение плейстоцена этот параметр вырос для терригенных отложений (в 1.6 раза) и для карбонатных осадков (в 3.0 раза), однако уменьшился для кремнистых осадков (в 2.2 раза).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Увеличение поставки терригенного материала с территории Африки в течение плейстоцена, с точки зрения авторов, скорее всего, связано с увеличением неотектонического воздымания Восточно-воздымания Африканской рифтовой зоны, относящейся к числу весьма активных в неотектоническом отношении горных поясов (Трифонов, Соколов, 2015). Напомним, что верховья северо-восточных притоков р. Конго расположены в южной части этой рифтовой зоны. При этом нельзя исключить и определенную роль влияния гляциоэвстатических колебаний уровня Мирового океана.

Интересно, что рост карбоната накопления в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом

противоречит ранее выявленной нами тенденции к падению скорости карбоната накопления в пелагической части Атлантического океана (Левитан, Гельви, 2016). Таким образом, на малых глубинах дна (на подводной части континентальной окраины Юго-Западной Африки) в неоплейстоцене накапливалось больше карбонатных осадков по сравнению с эоплейстоценом, чем на больших глубинах. Как и указывалось ранее, ситуация на больших глубинах объясняется влиянием увеличившегося в неоплейстоцене потока глубинных и придонных вод, растворяющих карбонаты, из высоких широт (Левитан, Гельви, 2016). До верхней части промежуточных и до поверхностных вод это влияние практически не доходит, поэтому здесь сохраняется тот же тренд возрастания продуктивности карбонатконцентрирующих организмов в течение плейстоцена, который был зафиксирован для пелагиали Тихого и Индийского океанов (Левитан и др., 2013, 2014).

История кремненакопления на подводной континентальной окраине Юго-Западной Африки заметно отличается для двух основных районов: на траверзе р. Конго и в зоне воздействия Бенгельского апвеллинга. Данные глубоководного бурения убедительно свидетельствуют, что связанное с поставкой питательных веществ рекой Конго накопление диатомовых глин усилилось в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом (аналогично аккумуляции гемипелагических глин) (Wefer et al., 1998). В то же время кремненакопление в зоне воздействия Бенгельского апвеллинга было гораздо более мощным и более распространенным по площади в эоплейстоцене, чем в неоплейстоцене. В целом на площади изученной континентальной окраины в плейстоцене влияние Бенгельского апвеллинга на кремненакопление было гораздо большим, чем влияние поставки растворенных питательных веществ рекой Конго.

Представляет большой интерес вопрос: чем именно вызвана интенсификация кремненакопления в зоне Бенгельского апвеллинга в эоплейстоцене? Возможны два альтернативных подхода: 1) усиление эоловой активности над пустыней

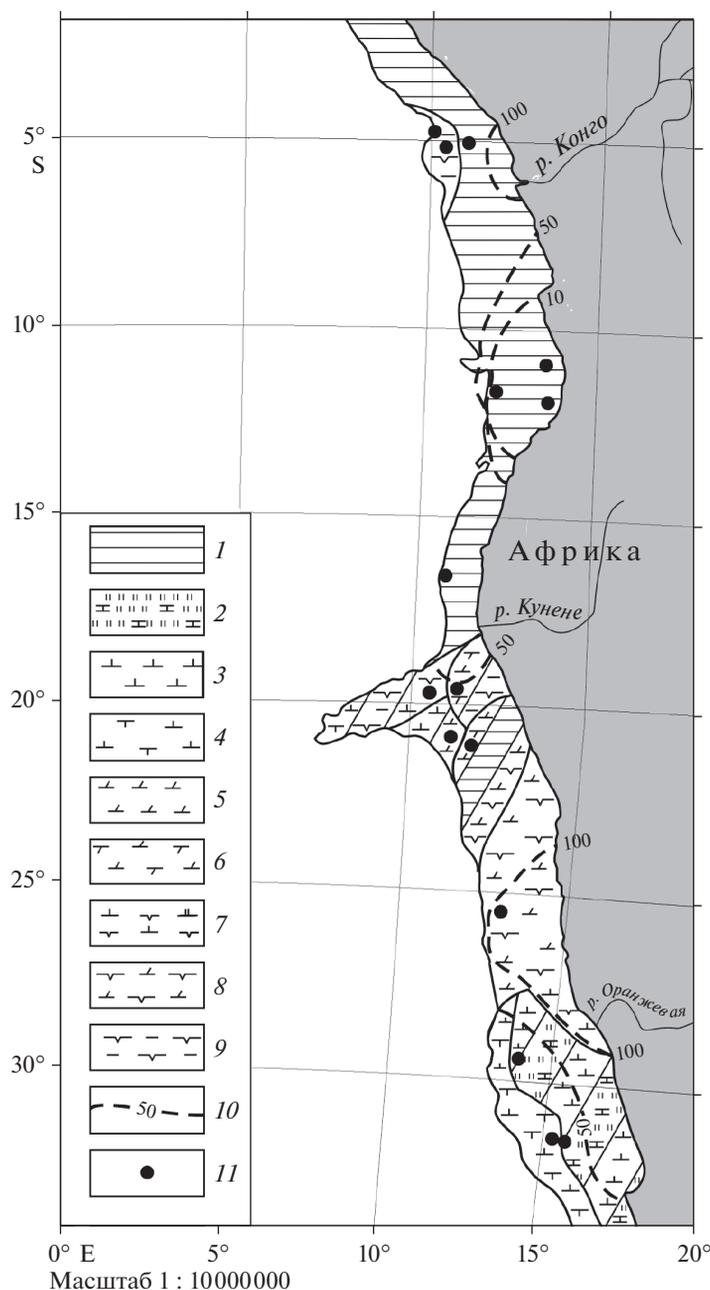


Рис. 3. Литолого-фациальная карта эоплейстоцена. Условные обозначения: 1 – гемипелагические глины; 2 – карбонатные турбидиты; 3 – наноилы; 4 – фораминиферовые наноилы; 5 – наноглины; 6 – фораминиферовые наноглины; 7 – нанодиатомовые илы; 8 – нанодиатомовые глины; 9 – диатомовые глины; 10 – изопахиты (в м); 11 – скважины глубоководного бурения.

Намиб; 2) увеличение притока антарктических подповерхностных вод.

Надежных материалов по первому механизму довольно мало. Судя по литературным данным, скорее всего в плейстоцене (особенно в позднем) имело место чередование влажных и аридных эпизодов с преобладанием последних. Например, в течение последних 420 тыс. лет отмечены эпизоды повышенной влажности 420–385, 230–207 и 120–117 тыс. лет назад, совпадающие с межледни-

ковьями (Geyh, Heine, 2014). Аридные эпизоды, вероятно, соотносились с усилением юго-восточных пассатов и интенсификацией апвеллинга (Shi et al., 2001). Возможно, им соответствуют выявленные в кернах ледового бурения на Антарктиде эпизоды увеличения концентрации пыли в атмосфере во время оледенений (Brook et al., 2006). Если опираться на эти данные, то следовало бы ожидать интенсификации апвеллинга в неоплейстоцене, а не в эоплейстоцене.

Вторая точка зрения довольно детально разработана в работе (Berger et al., 1998). Основываясь на многочисленных палеоокеанологических индикаторах, ее авторы показали, что под относительно теплыми поверхностными водами с довольно низкими концентрациями растворенного кремния с плиоцена уже существовал мощный поток подповерхностных антарктических вод, обогащенных растворенным кремнием и попавших в зону апвеллинга. Его максимум пришелся на уровень 2 млн лет назад, и с той поры поток постепенно уменьшался, в том числе в период с эоплейстоцена по неоплейстоцен.

Авторы данной статьи поддерживают вторую точку зрения. Дополнительным ее доказательством служит практически полное совпадение наблюдаемой в Бенгельском апвеллинге картины изменения абсолютных масс биогенного кремнезема с аналогичной картиной в море Уэдделла (с тем же максимумом на 2 млн лет) (Cortese et al., 2005).

ВЫВОДЫ

В проведенном исследовании представлены составленные авторами литолого-фациальные карты (с изопакитами) масштаба 1 : 10000000 для нео- и эоплейстоцена подводной континентальной окраины Юго-Западной Африки. Обсчет этих карт с помощью объемного метода А.Б. Роннова позволил рассчитать такие количественные параметры седиментации как площади и объемы осадков соответствующих стратиграфических подразделений, массы сухого осадочного вещества и скорости его накопления.

Анализ полученных данных дал возможность сделать выводы об усилении в течение плейстоцена терригенной и карбонатной седиментации, и ослаблении – кремнистой. Последнее обстоятельство, скорее всего, связано с уменьшением интенсивности Бенгельского апвеллинга.

Работа выполнена по теме госзаказа № 0137-2016-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев М.Н., Борисов Б.А., Величко А.А и др. (1997) Об общей стратиграфической шкале четвертичной системы. *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* 5(5), 105-108.

Батурин Г.Н. (2004) *Фосфатонакопление в океане.* М.: Наука. 464 с.

Емельянов Е.М., Ильин А.В., Лисицын А.П., Шурко И.И., Фроль В.В. (1989–1990) Типы донных осадков // *Международный геолого-геофизический атлас Атлантического океана* (гл. ред. Г.Б. Удинцев). М.: Мингео СССР, АН СССР, ГУГК СССР.

Левитан М.А., Гельви Т.Н. (2016) Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Атлантическом океане. *Геохимия.* (12), 1091-1103.

Levitan M.A., Gelvi T.N. (2016) Quantitative parameters of pelagic Pleistocene sedimentation in the Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* 54(12), 1049-1060.

Левитан М.А., Антонова Т.А., Гельви Т.Н. (2014) Фациальная структура и количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Индийском океане. *Геохимия.* (4), 350-360.

Levitan M.A., Antonova T.A., Gelvi T.N. (2014) Facies structure and quantitative parameters of pelagic Pleistocene sedimentation in the Indian Ocean. *Geochem. Int.* 51(4), 316-324.

Левитан М.А., Балуховский А.Н., Антонова Т.А., Гельви Т.Н. (2013) Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Тихом океане. *Геохимия.* (5), 387-395.

Levitan M.A., Balukhovskiy A.N., Antonova T.A., Gelvi T.N. (2013) Quantitative parameters of pelagic Pleistocene sedimentation in the Pacific Ocean. *Geochem. Int.* 51(4), 345-352.

Левитан М.А., Гельви Т.Н., Домарацкая Л.Г. (2020) Фациальная структура и количественные параметры седиментации плейстоценовых отложений на глубоководном ложе юга Тихого океана и в море Скоша. *Литология и полезные ископаемые.* (5), 387-399.

Мурдмаа И.О. (1987) *Фацции океанов.* М.: Наука, 304 с.

Ронов А.Б. (1949) История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР (по данным объемного метода). М.: Геофиз. ин-т АН СССР. (3), 136 с.

Страхов Н.М. (1945) О сравнительно-литологическом направлении и его ближайших задачах. *Бюл. МОИП. Отд. геол.* 20(3/4), 34-48.

Трифонов В.Г., Соколов С.Ю. (2015) На пути к пост-плейт-тектонике. *Вестник Российской академии наук.* 85(7), 605-615.

Berger W.H., Wefer G., Richter C., and the Leg 175 Scientific Party (1998) The Angola-Benguela upwelling system: paleoceanographic synthesis of shipboard results from Leg 175. In: *Wefer G., Berger W.H., Richter C. et al. (1998) Proc. ODP, Init.Repts., 175: College Station, TX (Ocean Drilling Program).*

Bolli H.M., Ryan W.B.F. et al. (1978) *Proc. DSDP, Init.Repts., 40: Washington (U.S. Government Printing Office).*

Brook E.J., Wolff E., Dahl-Jensen D. (2006) The future of ice coring: International partnerships in Ice Core Sciences (IPICS). *PAGES News.* 14(1), 6-10.

Cortese G., Gersonde R., Hillenbrand C.-D., Kuhn G. (2004) Opal sedimentation shifts in the World Ocean over the last 15 Myr. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 509-527.

Geygh M.A., Heine K. (2014) Several distinct wet periods since 420 ka in the Namib Desert inferred from U-series dates of speleothems. *Quatern. Res.* 81(2), 381-391.

Gradstein F.M., Ogg J.G., Smith A.G. (2004) *A Geologic Time Scale 2004.* Cambridge Univ. Press. 82 p.

Hay W.W., Sibuet J.-C. et al. (1984) *Proc. DSDP, Init.Repts., 75: Washington (U.S. Government Printing Office).*

Nelson G. (1992) Equatorial wind and atmospheric pressure spectra as metrics for primary productivity in the Benguela system. *South African J. Marine Science.* 12(1): 19-28.

Shi N., Schneider R., Beug H.-J., Dupont L.M. (2001) Southeast trade wind variation during last 135 kyr: evidence from pollen spectra in eastern South Atlantic sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 187, 311-321.

Wefer G., Berger W.H., Richter C. et al. (1998) *Proc. ODP, Init.Repts. 175: College Station TX (Ocean Drilling Program).* www.gebco.org

РОЛЬ ЛЕДЯНОГО ПОКРОВА В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ВОСТОЧНОСИБИРСКОГО ШЕЛЬФА

© 2021 г. А. С. Астахов^{a, *}, И. А. Калугин^{b, **}, Ши Сюефа^{c, ***}, К. И. Аксентов^a, А. В. Дарьин^b,
Ху Лимин^c, В. В. Бабич^b, М. С. Мельгунов^b, В. В. Плотников^a

^aТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^cПервый институт океанографии Министерства природных ресурсов КНР,
Ксианксиалинг роуд, 6, Циндао, 266061 КНР

*e-mail: astakhov@poi.dvo.ru

**e-mail: ikalugin@igm.nsc.ru

***e-mail: xfshi@fio.org.cn

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 12.10.2020 г.

Путем сопоставления гидрометеорологических данных и химического состава осадков, накопившихся за период наблюдений, созданы трансферные функции для реконструкции продолжительности безледного периода на ряде станций Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых морей. Установлено, что, помимо ранее дискутировавшихся процессов, через которые ледяной покров влияет на химический состав донных осадков (первичная биопродуктивность и редокс условия придонных вод) имеются еще несколько, являющихся преимущественно локальными, проявляющимися на восточносибирском шельфе: изменение водного и твердого стока с суши; изменение скорости абразии берегов; изменение структуры течений и водообмена через Берингов пролив между Тихим и Северным Ледовитым океанами; изменение интенсивности и направленности ледового/айсбергового разноса осадочного вещества. Показано, что универсальными геохимическими индикаторами при качественной реконструкции ледовых условий могут быть несколько элементов (Br, Ca, As, Fe, Ga).

Ключевые слова: ледяной покров, донные осадки, геохимия, палеоклиматология, Чукотское море, Восточно-Сибирское море, море Лаптевых

DOI: 10.31857/S0016752521050022

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в Северном Ледовитом океане отмечается значительное увеличение площади акваторий, освобождающихся ото льда в летне-осенний период. Скорость этого процесса значительно превосходит прогнозные модели, основанные на учете увеличения содержания парниковых газов в атмосфере вследствие деятельности человека (Stroeve et al., 2007). Поэтому возникла необходимость разработки моделей, учитывающих цикличность природных процессов или полностью основанных на ней (Haigh et al., 2005). Особенно это важно для Чукотского и Восточно-Сибирского морей, на севере которых установлены максимальные темпы изменения природной среды, зафиксированные в историческое время. В течение последних 40–50 лет здесь

выявлено максимальное для Арктики локальное уменьшение площади ледяного покрова в летний сезон (Crane, 2005; Wood et al., 2015), а также зафиксированы очень высокие скорости изменения среднегодовой температуры воздуха (Cohen et al., 2014; Nicolle et al., 2018).

Понимание причин и механизмов изменения климата и отдельных его параметров, в том числе ледовитости морских акваторий, невозможно без изучения его вариаций в прошлом. К сожалению, в Арктике инструментальными измерениями и наблюдениями ледовитости охвачены лишь последние 60–100 лет, что не дает возможности выявить многолетнюю периодичность и на этой основе проводить прогноз изменений в будущем. Поэтому для понимания причин происходящих сейчас изменений природной среды возникает

необходимость привлечения данных по их изменениям в прошлом, реконструируемым по различным природным записям. Наиболее длительные записи природной среды могут быть получены по осадочным разрезам, что делает их необходимым элементом палеоклиматических реконструкций. В условиях шельфа морей Восточной Арктики такие реконструкции значительно затруднены из-за малого количества и плохой сохранности многих биологических остатков, которые обычно используются для реконструкции биопродуктивности и других параметров природной среды (Keigwin et al., 2006).

Имеются положительные примеры реконструкции ледовых условий на основе видового состава диноцист (De Vernal et al., 2005; Stroeve et al., 2007; Farmer et al., 2011; de Vernal, 2017), в последние годы начато использование биомаркеров (Polyak et al., 2016; Horner et al., 2016; Stein et al., 2017). Однако, эти методы дают возможность только качественной оценки изменений ледовых условий и не дают возможности сопоставления с гидрометеорологическими данными. Оригинальная разработка по оценке изменчивости площади ледяного покрова Арктики была выполнена на основе сопоставления данных о его изменениях за период наблюдений с многочисленными прокси (количественными индикаторами условий среды) в объектах на побережье (вековые кольца деревьев, сезонные слои озер, болот и др., записи в ледниках ...) с последующим использованием полученных соотношений (трансферных функций) для реконструкции на предшествующие 1500 лет (Kinnard et al., 2011). Эта разработка дала уже количественную оценку ледовых условий, хотя использовать эти данные для прогноза будущих изменений для отдельных акваторий не представляется возможным.

С использованием подхода “трансферных функций” предложенным Киннардом, для реконструкции ледовых условий северной части Чукотского моря была применена методика используемая, обычно, для палеоклиматических реконструкций по озерным отложениям (Kalugin et al., 2007; Калугин и др., 2009; Gunten et al., 2012; Дарьин и др., 2013). Она основана на сопоставлении временных рядов химического состава донных осадков, накопившихся за период наблюдений, с гидрометеорологическими данными, и создания, с использованием уравнений множественной регрессии, трансферных функций. Реконструкции по этой методике продолжительности безледного периода для последних 400 лет в северной части Чукотского моря показали, что изменения ледовых условий в этом регионе не связаны с глобальными климатическими событиями и вариациями среднегодовой температуры воздуха (Astakhov et al., 2019a), а обусловлены интенсивностью поступления теплых тихоокеанских вод через Берингов пролив и

перераспределения их потоков в Чукотском море. Позднее по этой методике была реконструирована продолжительность безледного периода в южной части Чукотского моря для последних тысячелетий (Astakhov et al., 2020). В ходе этих исследований выявилась необходимость анализа процессов, определяющих влияние ледовых условий на химический состав донных осадков Арктики применительно к различным седиментологическим обстановкам на более обширных морских акваториях.

Основной целью данной работы явилось изучение влияния ледяного покрова на вещественный состав шельфовых донных осадков арктических морей. Для этого выбрана серия коротких осадочных разрезов морей Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых, где отсутствуют признаки антропогенного воздействия (Зыков, 2011). Методической основой явилось сопоставление данных об изменениях ледовых условий и химического состава накапливающихся осадков. Выбор именно химического состава определяется наличием технических возможностей субмиллиметрового сканирования колонок с детальностью, позволяющей сопоставление слоев осадков во временном интервале, для которого имеются инструментальные наблюдения. В данном случае использовалась установка рентгенофлюоресцентного анализа на синхротронном излучении при ускорителе ВЭПП-3 ИЯФ им. Будкера СО РАН (Дарьин и др., 2013). Возможность построения временных рядов химического состава донных осадков для столь короткого временного интервала определяются использованием комплекса изотопных методов датирования отложений (^{210}Pb , ^{137}Cs , AMS^{14}C).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения были выбраны монолиты поверхностного слоя донных осадков (рис. 1), полученные малтикорером в российско-китайских экспедициях Arctic Silk Way на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2016 и 2018 г.г. (77 и 83 рейсы соответственно). Использовались также ранее выполненные разработки по серии станции в северной части Чукотского моря (Astakhov et al., 2019a).

Измерения радиоактивности ^{210}Pb и ^{137}Cs выполнялись в Институте геологии и минералогии СО РАН на низкофоновом гамма-спектрометре с криостатом EGPC-192-P21 на базе процессора FP-6300B. Определение содержаний естественных радиоактивных изотопов ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K и техногенного ^{137}Cs в образцах донных осадков проводилось методом высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии с использованием HPGe детектора колодезного типа по известной методике (Gavshin et al., 2005). Нижний предел обнаружения активностей указанных радионуклидов составляет 0.02 Бк при массе

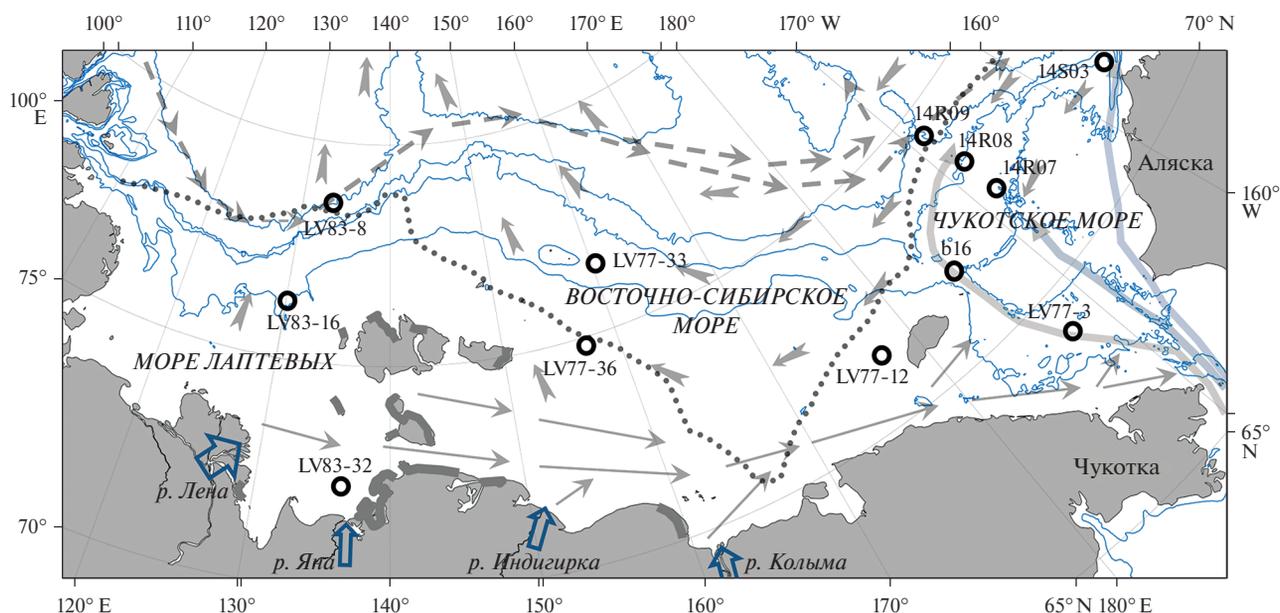


Рис. 1. Местоположение станций и элементы современных океанологических условий восточносибирского шельфа. Показаны изобаты 50, 100, 200, 2000 м. Точечной линией показана средняя минимальная граница льдов в сентябре 1981–2010 (NSIDS); толстыми серыми линиями со стрелками – пути распространения тихоокеанских вод в Чукотском море (по Grebmeier et al., 2006); тонкими стрелками – Сибирское прибрежное течение; штриховыми стрелками – распространение промежуточных атлантических вод; фигурными стрелками – направление переноса льдов (по Serreze et al., 2016). На побережье широкими серыми линиями выделены участки интенсивной (>1 м/год) абразии берегов, сложенных отложениями ледового комплекса (едомы).

навески 10 грамм и времени измерения 12 часов. Аналитическая ошибка единичного измерения при тех же начальных условиях зависит от абсолютной величины удельных активностей ($A_{уд}$, Бк/кг) определяемых радионуклидов и составляет по критерию 2 сигма $\pm 10\%$ для $A_{уд} > 100$ Бк/кг, $\pm 15\%$ при $40 < A_{уд} < 100$ Бк/кг, $\pm 20\%$ при $10 < A_{уд} < 40$ Бк/кг, $\pm 30\%$ при $2 < A_{уд} < 10$ Бк/кг. Длительность замера единичного образца составляла 12 ч. Интерпретация данных распределения ^{210}Pb выполнялась по модели постоянной начальной концентрации.

Основным методом изучения химического состава осадков было рентгенофлуоресцентное сканирование с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) из накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера (Новосибирск) специально подготовленных монолитов осадочных разрезов (Дарьин и др., 2013). Шаг сканирования был выбран 0.5 мм. Определялись концентрации Ca, K, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, V, Cr, As, Br, Nb, Mo и рентгеновская плотность образцов (XRD). Предел обнаружения для элементов составлял 0.5 г/т (Br, Rb, Sr, Nb), 1 г/т (Zr, Y), 2 г/т (Zn), 5 г/т (Ni, Mn, Pb), 10 г/т (Fe), 15 г/т (Ti), 100 г/т (Ca, K).

Контрольные анализы проб выполнялись рентгенофлуоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре ARL Quant’X, Thermo Fisher Scientific Inc., ICP-AES методом на спектрометре

ICAP6500 Duo (Thermo Electron Corp.), ICP-MS методом на масс-спектрометр Agilent 7500” (Agilent Technologies) по стандартным методикам. В качестве эталонов использовались SGH5, MAN, JH-1 и другие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ледовые условия

В качестве исходных данных о ледовых условиях в местах отбора колонок использовались сведения полученные: для периода 1950–1971 – из электронного климатического океанографического атласа Северного Ледовитого океана (Environmental Working Group, 1997; 1998); для периода 1972–2016 – на сайте www.natice.noaa.gov/products/miz.html. Там, начиная с 1972 г. с периодичностью 3–4 дня по 2012 год или ежедневно, с 2013 года, выставлялись спутниковые снимки ледовой обстановки (U.S. National Ice Center, 2018). Вся информация о состоянии ледяного покрова морей с июня по декабрь, когда в изучаемом регионе имела вероятность очищения ото льда, обрабатывалась, и фиксировалась осредненная по 10-ти дневным периодам (декадам) кромка льда (Плотников, Пустошнова, 2012). Таким образом, был получен непрерывный архив положений кромки льда в Чукотском, Восточно-Сибирском и Лаптевых морях подекадно (10 дней) за период с 1950 по

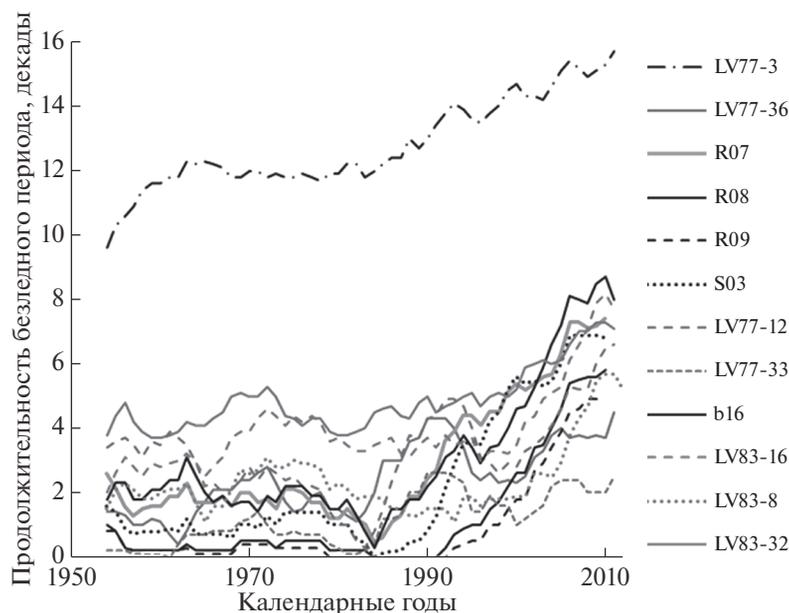


Рис. 2. Вариации продолжительности безледного периода по данным метеорологических наблюдений (сглаженные методом скользящего среднего по 10-летним интервалам) для станций Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых морей.

2018 гг. Длительность безледного периода определялась путем подсчета числа случаев в году (декад), когда станция находилась за пределами ледяного покрова южнее кромки льда. Точность определения длительности ледового или безледного периодов в данном случае составляет не более 5 дней (около 2%).

Для последующей математической обработки были использованы полученные временные ряды длительности безледного периода сглаженные методом скользящего среднего по 10-летним интервалам (рис. 2).

По продолжительности безледного периода (100–160 сут) среди изученных станций выделяется только станция LV77-3, выполненная в южной части Чукотского моря в зоне распространения теплых тихоокеанских вод, проникающих через Берингов пролив. На остальных станциях продолжительность безледного периода изменяется от 0 до 40–80 сут. При этом минимальные значения этого показателя зарегистрированы в 1980–1990 гг., после чего по всему арктическому бассейну началось резкое уменьшение площади ледяного покрова (Serreze et al., 2016). По другим характеристикам ледяного покрова (сплоченность, толщина) доступны данные только за последние 20 лет, что не дает возможности построения кондиционных временных рядов. Кроме того, данные по толщине льдов представляются только в характеристиках их возраста, что осложняет перевод в цифровые значения.

Возрастные модели

Возрастные модели изученных разрезов основаны на распределении неравновесного (атмосферного) изотопа ^{210}Pb (рис. 3), по которому с использованием модели постоянного потока ^{210}Pb (Constant Rate of Supply model (CRS)) (Appleby et al., 1979; McCall, et al., 1984; Oldfield, Appleby, 1984; Гавшин и др., 1999; Gharibreza et al., 2012) рассчитывался возраст отдельных горизонтов. Применение этой модели требует выполнения всех основных положений метода, кроме требования о постоянстве скорости накопления осадков. При обработке результатов рассчитывается интегральная активность (кумулятивный запас, Бк/м²) избыточного ^{210}Pb ниже горизонта, для которого определяется возраст, и для всей колонки. При этом справедливо соотношение:

$$A(x) = A_0 e^{-\lambda t},$$

где $A(x)$ – интегральная активность избыточного (“атмосферного”) ^{210}Pb ниже датированного горизонта x ; A_0 – полная интегральная активность избыточного ^{210}Pb для всей колонки; λ – постоянная распада ^{210}Pb . Отсюда возраст (t) горизонта x определяется простым соотношением:

$$t(x) = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(x)}{A_0}.$$

Таким образом, были получены временные отметки по колонкам до 60–120 лет. Для более глубоких горизонтов была принята средняя скорость

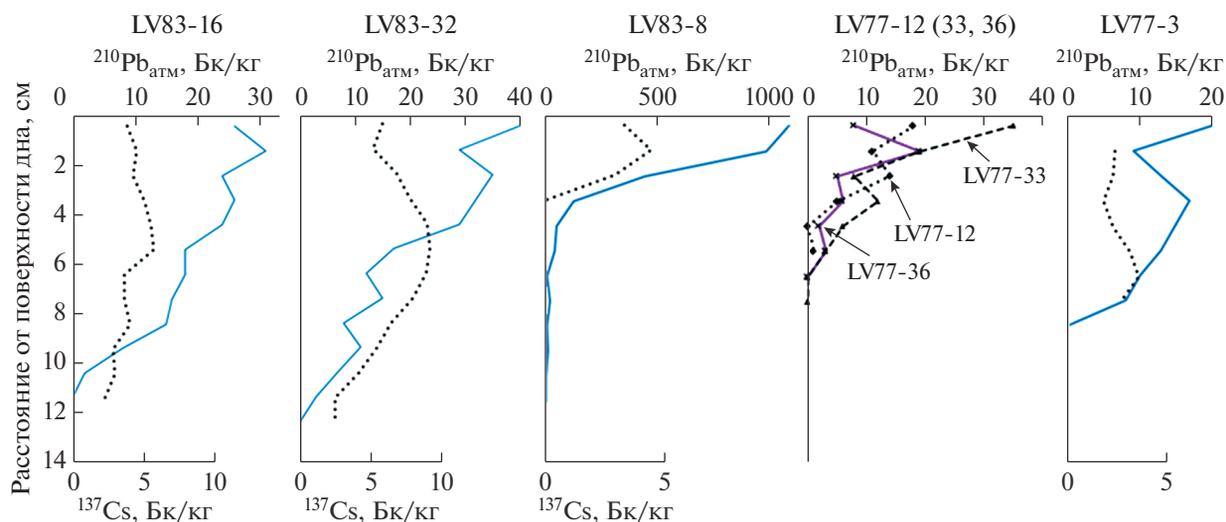


Рис. 3. Распределение удельной активности неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$ и ^{137}Cs (точечные линии) по глубине колонок. Для колонок Восточно-Сибирского моря (LV77-12, LV77-33, LV77-36) показано только распределение $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$.

осадконакопления полученная по верхней части разреза.

Данные по распределению ^{137}Cs , полученным в ряде колонок (рис. 3) (Astakhov et al., 2019a) не противоречат возрастным моделям, полученным по $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$. В колонках из Восточно-Сибирского моря содержания ^{137}Cs оказались ниже предела обнаружения при также относительно низких содержаниях $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$. Возможно это связано с существованием почти круглогодичного ледяного покрова в 60-годы прошлого столетия (рис. 2). Конкретно же в 1963 г. на всех станциях Восточно-Сибирского моря очищения ото льдов не было. Атмосферные выпадения, содержащие искусственные и природные радионуклиды попадали на поверхность льда и вместе с ним выносились в центральную часть арктического бассейна (Трансполярный дрейф). По этой же причине, вероятно, плохо проявлены пики содержаний ^{137}Cs в колонках моря Лаптевых. Для некоторых колонок возраст осадков корректировался по данным радиоуглеродного датирования (Astakhov et al., 2019a, 2020) или определений ^{210}Pb , ^{137}C другими методами (Vologina et al., 2019).

Разработка трансферных функций и реконструкции

Создание трансферных функций, связывающих данные ледовых наблюдений и вещественный состав накапливающихся донных осадков выполнялись на основе ранее разработанных методов палеоклиматических реконструкций по озерным отложениям (Бабич, 1980; Калугин и др., 2009; Gunten et al., 2012; Rudaya et al., 2016). Для каждой колонки строилась матрица, включающая погодичные временные ряды наблюдаемой продол-

жительности безледного периода и временные геохимические ряды двух типов. Геохимические ряды с дробной временной шкалой включали все точки определения содержания элементов, которым присвоен возраст, соответствующий полученным по ^{210}Pb временным отметкам (реперные точки) или путем вычисления линейной скорости осадконакопления между реперными точками. Для нижележащих горизонтов, не охарактеризованных датировками и не используемых при создании трансферных функций, — путем пересчета по средней скорости осадконакопления.

Для устранения возможных ошибок, связанных с наличием в осадке включений, резко отличающихся от вмещающей матрицы по химическому составу (микроконкреции, обломки раковин, крупные зерна обломочных минералов) производилось нивелирование “ураганных проб” (аномальных значений). Просматриваются все химические элементы на всю длину колонки с целью выявления аномалий содержаний величиной более $\pm 2\sigma$ на фоне общего тренда. Эти значения заменялись на значения, получаемые по процедуре интерполяции с учётом значений четырёх ближайших точек (по две с каждой стороны).

Для интервалов колонок, использованных при построении трансферных функций (от 1950 г. по настоящее время) строились геохимические ряды с целочисленной временной шкалой. Для каждого календарного года определялось среднее содержание элемента и вводилось в соответствующую строку матрицы. Если же годовой интервал не содержал точек измерения, что отмечалось в некоторых колонках со скоростью осадконакопления менее 0.5 мм/год, годовое значения вычислялось путем интерполяции с по четырём ближайшим точкам (по две с каждой стороны).

Далее производилось нормирование содержания всех элементов по рубидию. Этим достигалось устранение погрешностей анализа, связанных с различной первичной влажностью осадков, из которых изготавливались препараты для сканирования, а также сглаживались различия в химическом составе осадков, обусловленные гидравлической дифференциацией осадочного вещества при осаждении (Astakhov et al., 2019a). Рубидий характерный элемент глинистых минералов, не накапливается в биогенном материале и в раннедиагенетических новообразованиях. По этим показателям он близок алюминию, который обычно используется для нормирования в глинистых осадках (McKay, Pedersen, 2008). В отличие от алюминия, Rb анализируется различными рентгенофлуоресцентными методами, в том числе РФА СИ сканированием, и имеет очень хороший предел обнаружения. В некоторых случаях, когда при применении трансферных функций использовались содержания химических элементов, полученные другими методами, выполнялось двойное нормирование – по рубидию и мини-макс, когда все значения приводятся к величине от 0 до 1 (Astakhov et al., 2020).

Для сопоставления с исходными временными рядами ледовитости геохимические ряды с целочисленной временной шкалой сглаживались по 10-летним интервалам методом скользящего среднего. Далее методами многомерной регрессии на временном интервале, для которого имеется ряд инструментальных наблюдений продолжительности безледного периода (интервал обучения), строилась трансферная функция (производилась калибровка). Математический анализ проводился с использованием широко известных методов – применялись регрессионный, корреляционный, кросскорреляционный анализы с минимизацией признаков в процессе построения регрессионной модели (Бабич, 1980). Оценкой качества трансферной функции является коэффициент корреляции между временным рядом инструментально наблюдаемых значений продолжительности безледного периода и его реконструкцией, вычисленной с использованием полученной трансферной функции. Также вычислялся 95% доверительный интервал, эмпирическим путем подбирался коридор вдоль линии реконструкции, в который попадает не менее 95% реально измеренных инструментальных значений целевого признака.

Эти сведения по каждой станции приведены в табл. 1. В нее включены только элементы, вклад которых в трансферную функцию составляет более одного процента. Полученные трансферные функции используются для реконструкции продолжительности безледного периода на всю длину керна, т.е. за пределы периода обучения, с указанием доверительного интервала (рис. 4). При этом принимается, что с 95% вероятностью ре-

конструированная кривая не выходит за пределы указанного коридора. Учитывая, что временные ряды, использованные для построения функций, сглаживались окном 10, применение их дает возможность реконструировать среднедекадную (среднедесятилетнюю) продолжительность безледного периода. Примеры трансферной функции и реконструкции с использованием ее продолжительности безледного периода приведены на рис. 4 и представлены в более ранних публикациях (Astakhov et al., 2019a; Astakhov et al., 2020).

Элементы трансферных функций

Для анализа трансферных функций, полученных по вышеуказанной методике, использовано разделение элементов на группы по преобладающим условиям накопления в Арктике, предложенное Мерцем (März et al., 2010). В данной статье оно несколько изменено по результатам анализа полиэлементных геохимических ассоциаций Чукотского моря (Астахов и др., 2008, 2013; Astakhov et al., 2015): биогенные, редокс-чувствительные и литогенные. Редокс-чувствительные элементы подразделены на элементы преимущественно оксидных-субоксидных и элементы аноксидных-эвксинных обстановок (Юдович, Кетрис, 2011).

Использованные в формулах биогенные элементы также различаются по характеру накопления в осадках. Бром, как типичный биогенный элемент, накапливается в осадках совместно с морским органическим веществом (Gribble, 1998; Mayer et al., 2007). В Чукотском море, где преобладает органическое вещество планктогенного происхождения и поставляется в осадок преимущественно диатомеями и другими организмами с кремнистым скелетом, содержание брома напрямую зависит от первичной продуктивности и хорошо коррелирует с содержанием органического углерода и биогенного кремнезема (Astakhov et al., 2015, 2019a). Имеются сведения, что в этом районе первичная продуктивность частично зависит от ледовых условий (Grebmeier et al., 2012; Lalande et al., 2007). В море Лаптевых и Восточно-Сибирском, особенно в его западной части, органическое вещество представлено смесью планктогенного и терригенного (Grebmeier et al., 2006; Ветров и др., 2008), что не дает возможности использовать содержание органического углерода, как показатель бипродуктивности, но, при определенных допущениях, в этом качестве можно применять бром. Однако, прямой зависимости бипродуктивности от ледовых условий здесь не наблюдается и содержание брома в осадках, если учесть процессы микробальной деструкции и окисления ОВ в придонных водах и поверхностных осадках, можно рассматривать как показатель первичной продуктивности водных масс, преимущественно фитопланктона (Astakhov et al., 2015, 2019b).

Таблица 1. Вклад химических элементов (нормированных по рубидию значений) в формирование трансферных функций реконструкции продолжительности безледного периода и некоторые характеристики их (K_k – коэффициент корреляции между наблюдаемой и реконструированной величиной безледного периода; σ_{95} – величина (декады) 95% доверительного интервала реконструкции). Тире – вклад элемента менее 1%

Элементы и характеристики трансферных функций	Чукотское море								Восточно-Сибирское море				Море Лаптевых		
	Номера станций (местоположение см. рис. 1)														
	14S03*	b16*	14R09*	14R07*	14R08*	LV77-3**	LV77-12	LV77-33	LV77-36	LV83-32	LV83-8	LV83-16			
Биогенные	Br/Rb	35.0	23.6	4.6	–	12.7	–	39.7	4.7	32.6	–	–	–	–	–
	Str/Rb	4.0	56.4	–2.2	12.6	–	–	–9.2	–6.2	–	61.4	25.0	12.0	–	–
	Ca/Rb	–	–	4.4	–	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Редокс-чувствительные	As/Rb	3.9	–	8.5	–	–	46.2	–	–	–	–	–	–	–	–
	Fe/Rb	–	–	14.2	–	30.2	–	–	–	29.1	–	–	–	–	–
	Mn/Rb	–	–	–1.0	–	47.1	–	–	–	–	2.3	–	–	–	–
	Cr/Rb	–	–	2.3	–	–	–	–	–	–	–36.3	–	–	–	14.3
Литогенные	Cu/Rb	–	9.1	–6.2	–	–	–	–4.4	–	–	–	–	–	–	–
	Ni/Rb	–	–	–7.3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	V/Rb	–	–	–7.4	–	–	–13.3	–6.5	1.6	–	–	14.3	–	–	–
	Zn/Rb	–5.2	–	5.5	1.5	–	–25.9	–	23.2	–	–	–	–	–	–
	Ga/Rb	14.5	–	4.5	–	–	4.5	8.1	59.4	–	–	–	–	–	–57.1
	K/Rb	–16.0	–10.9	13.1	–64.4	–	–	32.0	–	–1.2	–	–43.8	–	–	–
	Nb/Rb	–	–	–9.4	–	–	–	–	–	–	–	16.8	9.6	–	–
	Zr/Rb	–	–	–1.2	–	–	–3.4	–	–4.6	–	–	–	–	–	–
	Ti/Rb	–20.4	–	5.2	21.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Y/Rb	–	–	–2.9	–	–	–6.6	–	–	–	–	–	–	–	6.3
K_k		0.87	0.98	0.85	0.96	0.98	0.97	0.90	0.77	0.90	0.93	0.93	0.96	–	–
σ_{95}		2.50	0.97	1.90	1.07	0.74	1.71	1.38	1.19	1.06	0.80	1.01	1.21	–	–

* По (Astakhov et al., 2019a); ** по (Astakhov et al., 2020).

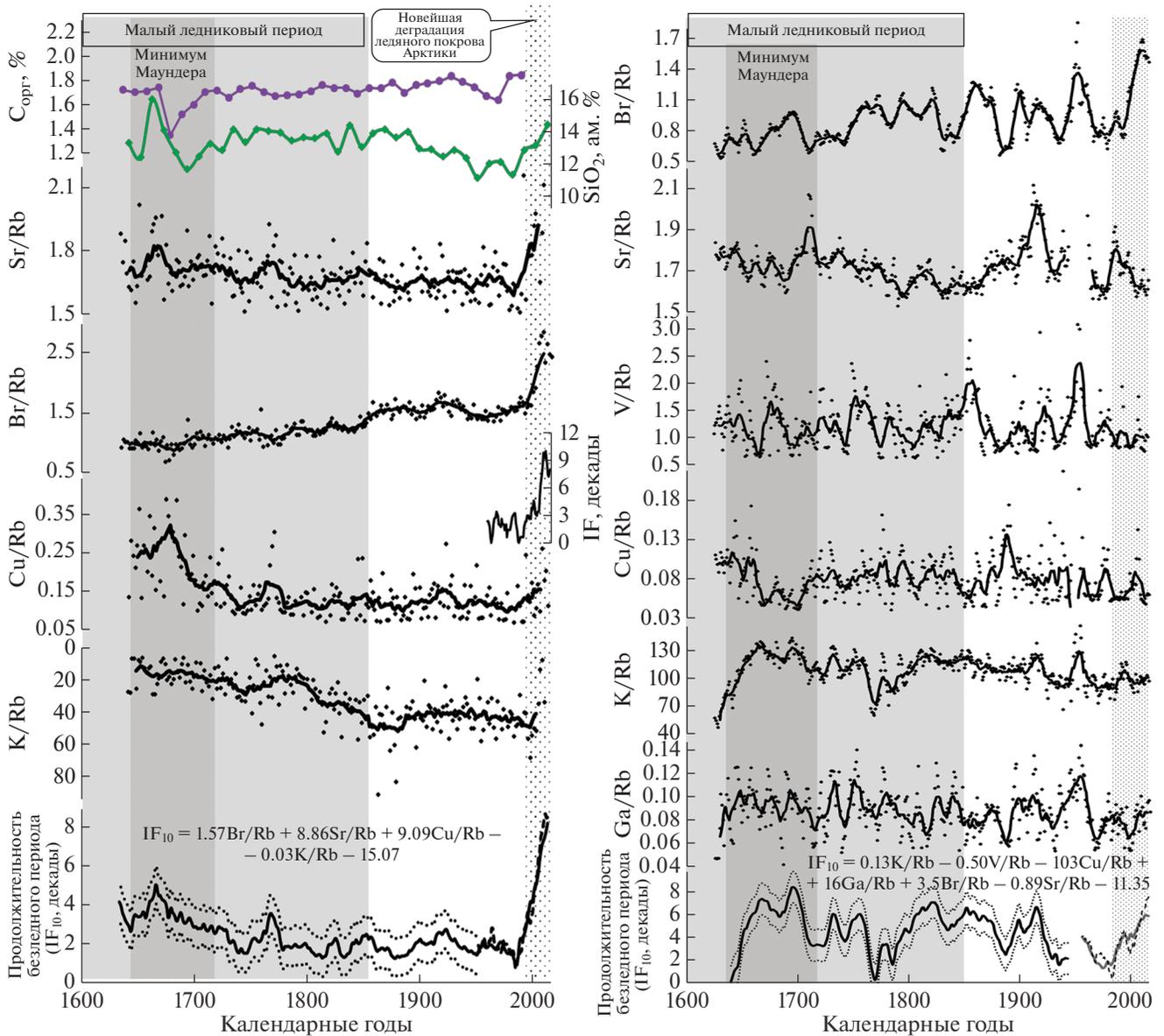


Рис. 4. Трансферные функции (IF_{10}), результаты реконструкции продолжительности безледного периода для последних 400 лет, вариации содержаний химических элементов, использованных в трансферных функциях и некоторых биогенных компонент осадка по колонкам b16 из Чукотского моря (по Astakhov et al., 2019a; Vologina et al., 2019) (слева) и LV77-12 из Восточно-Сибирского моря (справа). Сплошными линиями показаны средние значения, сглаженные методом скользящей средней по 9 точкам. Точками на диаграммах Sr/Rb, Br/Rb, Cu/Rb, K/Rb, Ga/Rb, V/Rb показаны единичные значения параметра. На диаграммах IF_{10} штриховой линией показана наблюдаемая продолжительность безледного периода, сплошной – реконструированная, точечными линиями – границы 95% доверительно интервала реконструкции.

Кальций и стронций также поставляются в осадки с остатками карбонатных планктонных и бентосных организмов, что отмечено в Чукотском море (Nwaodua et al., 2014; Astakhov et al., 2015). В районах с низкой продуктивностью и неблагоприятными редокс-условиями вариации содержаний кальция и стронция, помимо биогенных карбонатных остатков, частично или преимущественно определяются их содержанием в

диагенетических или литогенных компонентах осадка (Калугин и др., 2009; Дударев и др., 2016).

Литогенные элементы, используемые в трансферных функциях (табл. 1), также могут быть разделены на две группы: элементы глинистых минералов (K, Ga) и элементы (Ti, Zr, Y, Nb), концентрирующиеся в тяжелых обломочных минералах (Астахов, 2001). Источником последних в восточноарктических морях, являются река Лена, дрени-

рующая древние щиты Сибирской платформы, а также эродлируемые на побережье и Новосибирских островах верхнечетвертичные отложения ледового комплекса (едомы) (Astakhov et al., 2019b). Помимо этого они могут поступать в осадки с материалом ледового разноса. Содержание его и состав зависят от темпов таяния льдов (Grebmeier et al., 2006), которое различно в отдельных бассейнах. В Чукотское море и в северо-восточную часть Восточно-Сибирского циркуляцией Бофорта заносятся льды и айсберги, формирующиеся вблизи Канадского архипелага и содержащие значительное количество карбонатных обломков (Wang et al., 2010; Serreze et al., 2016). Здесь они на контакте с теплыми тихоокеанскими водами тают (Shimada et al., 2006; Woodgate et al., 2010) и освобождают содержащееся в них осадочное вещество. В то же время море Лаптевых и западная часть Восточно-Сибирского моря являются зоной формирования трансполярного дрейфа (Rigor, 1992). Отсюда льды выносятся в центральную Арктику, и материал ледового разноса в осадки может не поступать. Также не поступает в осадки материал ледового разноса в районах и в периоды с круглогодичным ледяным покровом.

Поступление в осадки глинистого материала, контролирующего содержания калия, галлия и рубидия, также входящего в трансферные функции, зависит от состава и величины стока с суши и перераспределения течениями. Более детально эти процессы изучены в Чукотском море (Ortiz et al., 2009). Установлен специфичный состав глинистых минералов, поступающих с тихоокеанскими водами, из Восточно-Сибирского моря с Сибирским прибрежным течением, со стороны Канадского архипелага, что используется в палеоокеанологических реконструкциях (Nwaodua et al., 2014; Kobayashi et al., 2016; Swärd et al., 2018). Известно, что геохимически близкий алюминию галлий, типичный элемент примесь глинистых минералов, в большей степени обогащает пресноводные отложения, чем морские (Degens et al., 1957).

Большая группа редокс-чувствительных элементов разделена нами (табл. 1) на две в соответствии с существующими представлениями (Юдович, Кетрис, 2011). Согласно имеющимся данным, на шельфе восточноарктических морей России (Обзор..., 2008) наряду с преобладанием достаточно высоких содержаний кислорода в придонных водах выделяются участки с сезонным или круглогодичным дефицитом кислорода. При этом окисленные обстановки преобладают на внешнем и погруженном шельфах и повсеместно на глубинах более 500 м. Окисленные осадки с повышенным содержанием элементов окисных обстановок (Fe, Mn, As) слагают поверхностный слой на станциях LV83-8, LV77-33, 14R09, 14R08 (Astakhov et al., 2019a; Li et al., 2020). В локальных впадинах и затопленных долинах рек, где отобра-

ны большинство изучавшихся колонок, отмечается недостаток кислорода и повсеместно преобладают восстановленные осадки (Астахов и др., 2013).

Особенности трансферных функций

При анализе вклада различных элементов в трансферные функции, связывающие продолжительность безледного периода в отдельных точках восточноарктических морей и химический состав донных осадков, накопившихся за период наблюдений (табл. 1) можно отметить следующие особенности:

- значительный и почти всегда положительный вклад биогенных элементов в формирование трансферных функций;
- значительный и преимущественно положительный вклад редокс-чувствительных элементов окисных обстановок;
- разнознаковый, но преимущественно негативный вклад редокс-чувствительных элементов аноксидных и эвксидных обстановок;
- значительный и разнознаковый вклад литогенных элементов глинистых минералов;
- незначительный, преимущественно негативный вклад литогенных элементов обломочных минералов.

Отмеченные особенности трансферных функций в целом соответствуют ранее дискутировавшимся мнениям о механизмах влияния морских льдов на вещественный состав донных осадков. Наиболее очевидным и признаваемым многими исследователями (Grebmeier et al., 2006; Lalande et al., 2007; Astakhov et al., 2019a, 2020) является влияние морских льдов на первичную биопродуктивность и, через это, увеличение содержаний биогенных элементов в осадках. Полученные данные (табл. 1) вполне согласуются с этим механизмом – биогенные элементы входят в трансферные функции со знаком плюс, либо их роль менее 1%. Исключение составляет стронций на станциях 15R09, LV77-12, LV77-33, где отмечен небольшой вклад со знаком минус. Эти станции (рис. 1) находятся в зоне с почти круглогодичным ледяным покровом, где биопродуктивность минимальна. Кроме того, они попадают в районы, куда привносятся льды и айсберги, формируемые вблизи Канадского архипелага (Serreze et al., 2016). Материал ледового и айсбергового разноса, поставляемый ими, обогащен обломками доломитов (Stein et al., 2010), которые и могут быть источником стронция. В условиях, когда поставка биогенных карбонатов очень мала, материала ледового разноса, более интенсивно поступающий в осадки при меньшей длительности безледного периода, может определить отрицательный вклад стронция в трансферные функции.

На шельфе при отсутствии ледяного покрова усиливается перемешивание водной толщи, что сказывается на поступлении в придонные воды кислорода и, следовательно, изменение их редокс-условий в сторону более окислительных (Gardner et al., 1982; Обзор..., 2008). При этом может уменьшаться содержание элементов восстановительных (аноксидных, эвксинных) обстановок (Mo, V, Zn, Cr...) и увеличиваться содержание элементов оксидных обстановок (Mn, Fe, As, Sb...). В первом случае может одновременно ускоряться окисление органического вещества на поверхности дна и осаждающегося в придонных водах, что приведет к уменьшению содержания биогенных компонентов ($C_{орг}$, Bг, хлорин).

На материковых склонах, и в Американо-Арктической котловине Арктического бассейна действует иной механизм. При смене круглогодичного ледяного покрова сезонным увеличивается продолжительность безледного этапа, но возникает явление ледостава. В это время на шельфе формируются соленые, тяжелые и богатые кислородом воды, "скатывающиеся" вниз по склону и увеличивающие содержание кислорода в придонных водах котловины (Gardner et al., 1982; Kim et al., 2002; Talley et al., 2003). В связи с этим в современных условиях, при наличии на шельфах сезонного ледяного покрова, на склонах и в котловинах Северного Ледовитого океана преобладают оксидные условия (Löwemark et al., 2014; Meinhardt et al., 2016). Из изученных они характерны для станций LV83-8, 14R09, 14R08.

Полученные данные о роли редокс-чувствительных элементов в трансферных функциях шельфовых станций (табл. 1) в части элементов оксидных обстановок согласуются с предположением об усилении аноксидности при увеличении ледовитости. Практически на всех станциях железо, марганец и мышьяк входят в трансферные функции с положительным знаком и, в некоторых случаях, дают основной вклад. Исключение составил марганец на станции 14R09 с минимальным возможным вкладом.

Вклад элементов аноксидных и эвксинных обстановок в трансферные функции небольшой, но весьма различен по направленности и величине (табл. 1). Причиной этого может быть многообразие форм накопления микроэлементов, входящих в эту группу. Помимо соосаждения сульфидами и гидроксидами железа и марганца (Юдович, Кетрис, 2011) они участвуют в биогеохимических процессах (Ellwood, Hunter, 2000; Hendry, Rickaby, 2008), содержатся в материале твердого стока с побережья (Гордеев, 1983), могут поставляться в осадки в результате гидротермальной деятельности (Астахов и др., 2008). Определить причины вхождения этих элементов в трансферные функ-

ции в каждом конкретном случае пока не представляется возможным.

Очень большой, в некоторых случаях максимальный, вклад в трансферные функции дают литогенные элементы калий и галлий, основной формой нахождения которых в осадках являются глинистые минералы (Борисенко, 1971; Лукашин, 1981; Юдович, Кетрис, 2011). Так как донные осадки шельфа восточноарктических морей РФ являются почти исключительно терригенными (Кошелева, Яшин, 1999), глинистые минералы в них поставляются с материалом речного стока и при абразии побережий. Последний фактор приобретает здесь исключительное значение из-за очень большой скорости абразии верхнечетвертичных отложений ледового комплекса (едомы) (Charkin et al., 2011; Дударев и др., 2016). При поступлении в море это осадочное вещество, независимо от источника, претерпевает изменения в ходе транспортировки в водной толще и нахождения на дне. При этом формируются алюмосиликататы богатые калием (гидрослюды, иллит, глауконит), являющиеся основным концентратом его в морских отложениях (Астахов, 2001). В то же время терригенные глины, первоначально более обогащенные галлием, чем морские (Degens et al., 1957), теряют его за счет вывода в морскую воду и разубоживания новообразованными глинистыми минералами.

Наблюдаемое различие в поведении калия и галлия в трансферных функциях как индикаторов ледовых условий может быть объяснено различной интенсивностью поставки слабоизмененного осадочного вещества с суши. В периоды с продолжительным безледным периодом разнос взвеси от устьев рек и абрадируемых берегов усиливается, и на шельфе накапливаются обогащенные галлием и обедненные калием осадки. При наиболее суровых ледовых условиях, крайний вариант которых круглогодичный ледяной покров, абразия берегов прекращается, а разнос взвеси от устьев рек течениями уменьшается. Это согласуется с поведением галлия и калия в трансферных функциях (табл. 1).

Галлий дает преимущественно положительный вклад, так как при увеличении продолжительности безледного периода в район отбора колонки поступает слабоизмененная в морских условиях терригенная взвесь. Исключение составляет только аномальная на этом фоне станция LV83-16, в которой галлий вносит отрицательный и очень большой вклад. Причины аномальности этой станции требуют дополнительного изучения. Известно, например, что в этом районе очень велика эмиссия метана из осадков в водную толщу (Shakhova et al., 2010).

Калий дает преимущественно отрицательный вклад в трансферные функции и, иногда, очень

большой. Такое поведение соответствует предположению об уменьшении его поставки в осадки в периоды с большой продолжительностью безледного периода, когда в море выносятся больше терригенного материала. Исключение составляют две станции I4R09 и LV77-12, удаленные от устьев крупных рек и абрадируемых побережий, но находящиеся в зоне разноса осадочного вещества льдами из района Канадского архипелага (рис. 1).

Элементы, вариации содержаний которых в осадках определяются устойчивыми обломочными минералами (Ti, Nb, Zr, Y), дают относительно небольшой и разнознаковый вклад в трансферные функции (табл. 1). При этом в море Лаптевых эти элементы дают только положительный вклад, а в Чукотском и, особенно, в Восточно-Сибирском преимущественно отрицательный. Как отмечалось выше вариации этих элементов в тонкозернистых шельфовых осадках определяются преимущественно примесью материала ледового разноса, а основным источником их являются алевритовый материал выносов реки Лена (Rachold, 1999) и эродируемых на побережье отложений ледового комплекса (Astakhov et al., 2019b). Осадочное вещество из этих источников поступает, в основном, в море Лаптевых (рис. 1) и, соответственно, как в случае галлия, увеличение длительности безледного периода приводит к увеличению поступления этих элементов. Чукотское и Восточно-Сибирское моря находятся под влиянием ледового/айсбергового разноса из района Канадского архипелага (рис. 1), который усиливается при более суровых ледовых условиях, что и может определить преимущественно отрицательный вклад элементов обломочных минералов в трансферные функции этих районов (табл. 1).

Возможности создания универсальных трансферных функций

Выполненный анализ трансферных функций различных бассейнов позволяет обозначить основные механизмы, посредством которых ледовый покров влияет на вещественный состав донных осадков. Помимо ранее дискутируемых влияния на первичную биопродуктивность (1) и редокс условия (2), являющихся достаточно универсальными процессами для шельфа, можно выделить еще несколько:

(3) – Изменение водного и твердого стока с суши: водный сток влияет на продолжительность безледного периода за счет привноса тепла; твердый сток определяет состав и количество осадочного вещества, поступающего на шельф. Учитывая, что эти процессы повсеместно зависят от изменений климата, их также можно считать универсальными.

(4) – Изменение скорости абразии берегов: этот процесс имеет локальный характер, так как в таких масштабах проявляется только в изучаемом регионе.

(5) – Изменение структуры течений: влияет на продолжительность безледного периода и биопродуктивность; поставяет осадочное вещество иного состава. Процесс локальный, наиболее важен для Чукотского моря, через которое осуществляется водообмен между Тихим и Северным Ледовитым океанами.

(6) – Изменение интенсивности и направленности ледового/асбергового разноса. Процесс локальный, частично связан с процессами 4 и 5.

Проведенные исследования выявили, что применение метода трансферных функций для реконструкции морских льдов имеет ряд ограничений. Например, на шельфе применение их ограничивается временным интервалом современного положения уровня моря – последние 5–6 тыс. лет. Он неприменим для акваторий с круглогодичным ледяным покровом, так как отсутствует возможность создания временных рядов изменения ледовитости. Кроме того, в условиях интенсивного антропогенного влияния на акватории трансферные функции, разрабатываемые по поверхностному слою осадков, частично накопившемуся в индустриальный период, не могут быть применены для отложений, накопившихся в доиндустриальное время.

Учитывая это, весьма актуальной становится проблема разработки более универсальных прокси, позволяющих выполнить количественные или качественные реконструкции ледовых условий по химическому составу отложений в пределах однотипных по характеру осадконакопления регионов. Полученные данные о многообразии процессов, через которые морской ледовый покров влияет на геохимию осадконакопления, не позволяют при имеющемся объеме знаний разрабатывать такие единые критерии даже в пределах отдельных морей. Требуется анализ по различным обстановкам осадконакопления, для районов с различной продолжительностью существования ледяного покрова, биопродуктивностью и интенсивностью поставки терригенного вещества.

Возможным подходом для разработки универсальных прокси для *качественной* реконструкции ледовых условий по химическому составу может быть комбинация элементов, распределение которых в осадках зависит от изменений общих для всех районов процессов. Для изученного района такими универсальными процессами могут быть биопродуктивность, редокс-условия и сток с суши. Они определяют вхождение в трансферные функции со знаком плюс биогенных элементов (Br, Ca) редокс-чувствительных (As, Fe) и, возможно, литогенного галлия (табл. 1).

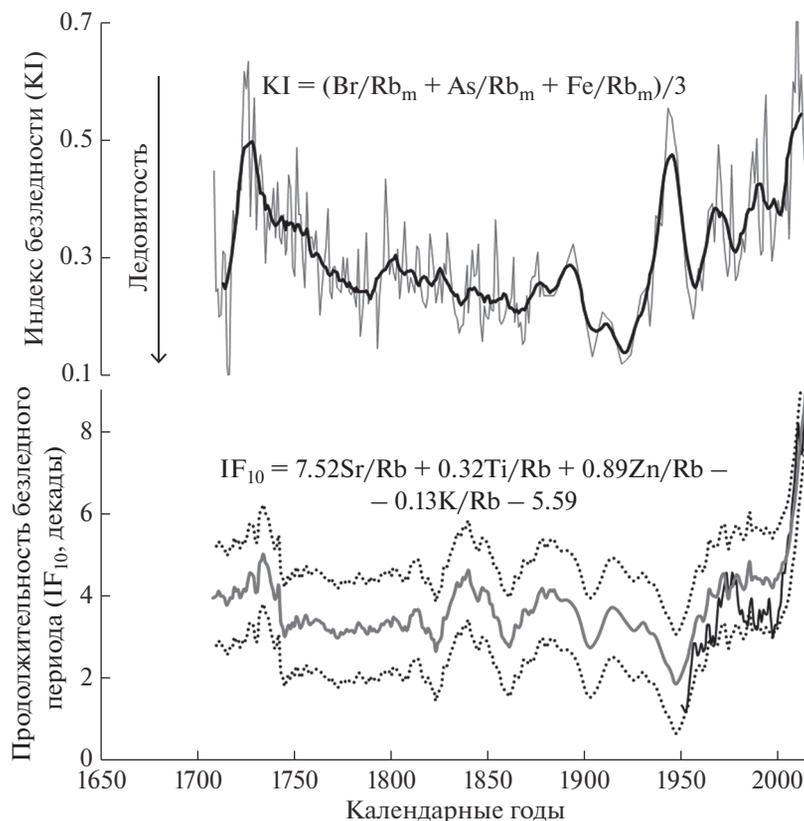


Рис. 5. Трансферная функция (IF_{10}), результаты количественной реконструкции продолжительности безледного периода для последних 300 лет по колонке LV83-16 из моря Лаптевых в сопоставлении с результатами качественной реконструкции ледовых условий, полученных с использованием индекса безледности (KI). На диаграмме IF_{10} сплошной черной линией показана наблюдаемая продолжительность безледного периода, серой линией – реконструированная, точечными линиями – границы 95% доверительно интервала реконструкции.

В качестве примера нами, на основе трех из указанных элементов, наиболее часто входящих в трансферные функции со знаком плюс, использован индекс безледности (KI), как качественный показатель продолжительности безледного периода:

$$KI = (Br/Rb_m + As/Rb_m + Fe/Rb_m)/3,$$

где: Эл/Rb_m – отношение содержания элемента к рубидию нормализованное мини-макс (приведенное к величине от 0 до 1 в пределах изучаемого осадочного разреза).

С использованием этого индекса качественно реконструировано изменение ледовитости в одной из колонок моря Лаптевых (рис. 5). Хотя в трансферную функцию продолжительности безледного периода для этой колонки входят другие элементы, отмечается значимая положительная корреляция между двумя реконструкциями ($r(K_{корр}) = 0.42$ при $n = 310$). Несомненно, такой коэффициент не может быть универсальным, а применим как показатель изменения ледовых условий в наиболее стандартных случаях, например, при малой изменчивости поставки литогенных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ трансферных функций различных бассейнов позволяет обозначить основные механизмы, посредством которых ледовый покров влияет на вещественный состав донных осадков. Помимо ранее дискутировавшихся процессов – влияния на первичную биопродуктивность и редокс условия придонных вод, определены еще несколько, являющиеся преимущественно локальными, проявляющимися на восточносибирском шельфе: изменение водного и твердого стока с суши; изменение скорости абразии берегов; изменение структуры течений и водообмена через Берингов пролив между Тихим и Северным Ледовитым океанами; изменение интенсивности и направленности ледового/асбергового разноса осадочного вещества.

В совокупности эти процессы приводят к изменениям химического состава осадков и возникновению корреляционных связей с продолжительностью безледного периода: хорошие и почти всегда положительные с биогенными элементами (Br, Ca, Sr), преимущественно положи-

тельные с редокс-чувствительными элементами оксидных обстановок (As, Fe, Mn); разнознаковые но преимущественно негативные с редокс-чувствительными элементами аноксидных и эвксидных обстановок (Cr, Ni, Cu, V, Zn), значительные разнознаковые с литогенными элементами глинистых минералов (K, Ga), незначительные, преимущественно негативные с литогенными элементами обломочных минералов (Nb, Ti, Y, Zr).

Полученные данные о многообразии процессов, через которые морской ледовый покров влияет на геохимию осадконакопления, не позволяют при имеющемся объеме знаний разработать единые прокси для реконструкции даже в пределах отдельных морей. Требуется анализ по обстановкам осадконакопления с различной продолжительностью существования ледяного покрова, биопродуктивностью и интенсивностью поставки терригенного вещества. Возможным подходом для разработки универсальных прокси для качественной реконструкции ледовых условий по химическому составу может быть комбинация элементов, распределение которых в осадках зависит от изменений общих для всех районов процессов. Для восточносибирского шельфа такими универсальными процессами могут быть биопродуктивность, редокс-условия и сток с суши. Они определяют вхождение в трансферные функции продолжительности безледного периода со знаком плюс биогенных элементов (Bt, Ca), редокс-чувствительных элементов (As, Fe) и, возможно, литогенного галлия.

Авторы признательны за помощь в выполнении исследований команде НИС "Академик М.А. Лаврентьев" и научному составу рейсов 77 и 83.

Работа выполнена в рамках госзадания ТОИ ДВО РАН и ИГМ СО РАН (проекты АААА-А17-117030110033-0 и АААА-А17-117122790038-7) при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-44860104-Арктика). Экспедиционные работы выполнялись при поддержке Минобрнауки РФ и гранта провинции Шаньдунг для Национальной лаборатории морских наук и технологий в Циндао (Grant # 2018SDKJ0104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахов А.С. (2001) Литохимия осадков материковой окраины Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 240 с.
- Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. (2013) Условия накопления органического вещества и металлов в донных осадках Чукотского моря. *Геология и геофизика*. **54**(9), 1348.
- Астахов А.С., Астахова Н.В., Саттарова В.В., Свининников А.И., Греция Е.В., Ващенко Н.Г., Иванов М.В. (2008) Осадконакопление и рудогенез во впадине Дерюгина (Охотское море). Владивосток: Дальнаука, 286 с.
- Астахов А.С., Ван Рудзян, Гао А, Иванов М.В. (2008) Литохимические признаки современной геологической активности Чукотского моря. *ДАН*. **422**(5), 683.
- Бабич В.В. (1980) Итерационный метод целевого классифицирования и упорядочения объектов. В кн: Распознавание образов в задачах качественного прогноза рудных месторождений. Глава 6. Наука, Сиб. отд. Новосибирск, 1980. 59-67.
- Борисенок Л.А. (1971) Геохимия галлия. Издательство Московского университета, М., 230 с.
- Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. (2), 183-194.
- Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresyypkin V.I., Charkin A.N. (2008) Composition and Genesis of the Organic Matter in the Bottom Sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46**(2), 156-167.
- Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Мельгунов М.С., Страховенко В.Д., Бобров В.А., Цибульчик В.М. (1999) ^{137}Cs и ^{210}Pb в озерных отложениях степного Алтая как показатели динамики антропогенных изменений геохимического фона на протяжении XX в. *Геология и геофизика*. **40**(9), 1331.
- Гордеев В.В. (1983) *Речной сток в океан и черты его геохимии*. М.: Наука, 152 с.
- Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. (2013) Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. *Известия РАН. Серия физическая*. **77**(2), 204.
- Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова Н.Е., Мазуров А.К., Семилетов И.П. (2016) Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 192 с.
- Зыков Е.А. (2011) Эколого-геохимическая характеристика донных отложений акватории Чукотско-Аляскинского региона. *Известия РГПУ*. **141**, 131.
- Калугин И.А., Дарьин А.В., Бабич В.В. (2009) 3000-летняя реконструкция среднегодовых температур Алтайского региона по литолого-геохимическим индикаторам донных осадков оз. Телецкое. *ДАН*. **426**(4), 520.
- Кошелева В.А., Яшин Д.С. (1999) Донные осадки Арктических морей России. СПб.: ВНИИОкеангеология, 286 с.
- Лукашин В.Н. (1981) *Геохимия микроэлементов в процессах осадкообразования в Индийском океане*. М.: Наука. 184 с.
- Обзор гидрометеорологических процессов в Северном Ледовитом океане с 2007 г. (2008) Ред.: И.Е Фролов. СПб: ААНИИ, 85 с.
- Плотников В.В., Пустошнова В.И. (2012) Изменчивость и сопряженность ледовых условий в системе морей Восточной Арктики (Лаптевых, Восточно-Сибирское, Чукотское). *Метеорология и гидрология*. **37**(7), 54.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) *Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия)*. Сыктывкар: Геопринт, 740 с.
- Appleby P.G., Oldfield F., Thomson R., Huttunen P. (1979) ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. *Nature*. **280**, 53.

- Astakhov A.S., Bosin A.A., Liu Y.G., Darin A.V., Kalugin I.A., Artemova A.V., Babich V.V., Melgunov M.S., Vasilenko Yu.P., Vologina E.G. (2019a) Reconstruction of ice conditions in the northern Chukchi Sea during recent centuries: Geochemical proxy compared with observed data. *Quat. Int.* **522**, 23.
- Astakhov A.S., Sattarova V.V., Shi Xuefa, Hu Limin, Ak-sentov K.I., Alatorsev A.V., Kolesnik O.N., Mariash A.A. (2019b) Distribution and Sources of Rare Earth Elements in Sediments of the Chukchi and East Siberian Seas. *Polar Sci.* **20**, 148.
- Astakhov A.S., Shi Xuefa, Darin A.V., Kalugin I.A., Hu Limin, Tsoy I.B., Kolesnik A.N., Obrezkova M.A., Alatorcev A.V., Babich V.V. (2020) Reconstructions of the ice conditions in the southern Chukchi Sea during the last millennia based on proxy data: chemical composition of sediments and diatom assemblages. *Mar. Geol.* **427**, 106220.
- Astakhov A.S., Bosin A.A., Kolesnik A.N., Obrezkova M.S. (2015) Sediment Geochemistry and Diatom Distribution in the Chukchi Sea: Application for Bioproductivity and Paleoceanography. *Oceanography*. **28**(3), 190.
- Charkin A.N., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Kruhmaliev A.V., Vonk J.E., Sánchez-García L., Karlsson E., Gustafsson Ö. (2011) Seasonal and interannual variability of sedimentation and organic matter distribution in the Buor Khaya gulf – the primary recipient of input from Lena river and coastal erosion in the Laptev sea. *Biogeosciences Discussions*. **8**(1), 1917.
- Cohen J., Screen J.A., Furtado J.C., Barlow M., Whit-
tleston D., Coumou D., Francis J., Dethloff K., Entekhabi D., Overland J., Jones J. (2014) Recent Arctic amplification and extreme mid-latitude weather. *Nat. Geosci.* **7**(9), 627.
- Crane K. (2005) Russian-American long-term census of the Arctic; initial expedition to the Bering and Chukchi seas. *Arctic Research of the United States*. **19**, 73.
- de Vernal Anne, Claude Hillaire-Marcel, Dennis A. Darby (2005) Variability of sea ice cover in the Chukchi Sea (western Arctic Ocean) during the Holocene. *Paleoceanography*. **20**(4), 71.
- de Vernal Anne (2017) Variability of Arctic sea-ice cover at decadal to millennial scales: the proxy records. *Pages Magazine*. **25**(3), 144.
- Degens E.T., Williams E.G., Keith M.L. (1957) Environmental studies of carboniferous sediments. Pt. I. Geochemical criteria for differentiation marine from fresh water shales. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.* **42**, 2427.
- Ellwood M.J., Hunter K.A. (2000) The incorporation of zinc and iron into the frustule of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Limnol. Oceanogr.* **45**(7), 1517.
- Environmental Working Group (1997) Oceanography Atlas for the Winter Period. In: Tanis F., Timokhov L. (Eds.), Joint US-Russian Atlas of the Arctic Ocean. University of Colorado, Boulder, p. CD-ROM.
- Environmental Working Group, (1998) Oceanography Atlas for the Summer Period. In: Tanis, F., Timokhov, L. (Eds.), Joint US-Russian Atlas of the Arctic Ocean. University of Colorado, Boulder, p. CD-ROM.
- Farmer J.R., Cronin T.M., de Vernal A. et al. (2011) Western Arctic Ocean temperature variability during the last 8000 years. *Geophysical Research Letters*. **38**(24), L24602.
- Gardner J.V., Dean W.E., Klise D.H., Baldauf J.G. (1982) A climate-related oxidizing events in deep-sea sediments from Bering Sea. *Quat. Res.* **18**(1), 91.
- Gavshin V.M., Melgunov M.S., Sukhorukov F.V., Bobrov V.A., Kalugin I.A., Klerkx J. (2005) Disequilibrium between uranium and its progeny in the Lake Issyk-Kul system (Kyrgyzstan) under a combined effect of natural and manmade processes. *J. Environ. Radioact.* **83**(1), 61.
- Gharibreza M., Raj J.K., Yusoff I., Othman Z., Tahir W.Z.W.M., Ashraf M.A. (2012) Historical variations of Bera Lake (Malaysia) sediments geochemistry using radioisotopes and sediment quality indices. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295**(3), 1715.
- Grebmeier, J.M. (2012) Biological community shifts in Pacific Arctic and sub-Arctic seas. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **4**, 63.
- Grebmeier J.M., Cooper L.W., Feder H.M., Sirenko B.I. (2006) Ecosystem dynamics of the Pacific-influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic. *Prog. Oceanogr.* **71**(2–4), 331.
- Gribble G.W. (1998) Naturally Occurring Organohalogen Compounds. *Acc. Chem. Res.* **31**, 141.
- Gunten L. von, Grosjean M., Kamenik C., Fujak M., Urrutia R. (2012) Calibrating biogeochemical and physical climate proxies from non-varved lake sediments with meteorological data: methods and case studies. *J. Paleolimnol.* **47**(4), 583.
- Haigh J.D., Lockwood M., Giampapa M.S. (2005) The Sun, Solar Analogs and the Climate. Saas-Fee Advanced Courses 34. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Hendry K.R., Rickaby R.E.M. (2008). Opal (Zn/Si) ratios as a nearshore geochemical proxy in coastal Antarctica. *Paleoceanography*. **23**(2), PA2218. doi, 2008
<https://doi.org/10.1029/2007PA001576>
- Horner T., Stein R., Fahl K., Birgel D. (2016) Post-glacial variability of sea ice cover, river run-off and biological production in the western Laptev Sea (Arctic Ocean) – A high-resolution biomarker study. *Quat. Science Reviews*. **143**, 133.
- Keigwin L.D., Donnelly J.P., Cook M.S., Driscoll N.W., Brigham-Grette J. (2006) Rapid sea-level rise and Holocene climate in the Chukchi Sea. *Geology*. **34**(10), 861.
- Kinnard C., Zdanowicz C.M., Fisher D.A., Isaksson E., Vernal A. de, Thompson L.G. (2011) Reconstructed changes in Arctic sea ice over the past 1.450 years. *Nature*. **479**(7374), 509.
- Kim K.R., Kim G., Kim K., Lobanov V., Ponomarev V., Salyuk A. (2002) A sudden bottom-water formation during the severe winter 2000–2001: the case of the East/Japan sea. *Geophys. Res. Lett.* **29**(8), 75.
- Kobayashi D., Yamamoto M., Irino T. et al. (2016) Distribution of detrital minerals and sediment color in western Arctic Ocean and northern Bering Sea sediments: changes in the provenance of western Arctic Ocean sediments since the last glacial period. *Pol. Sci.* **10**, 519.
- Lalande C., Grebmeier J.M., Wassmann P., Cooper L.W., Flint M.V., Sergeeva V.M. (2007) Export fluxes of biogenic matter in the presence and absence of seasonal sea ice cover in the Chukchi Sea. *Cont. Shelf Res.* **27**(15), 2051.
- Li Li, Yanguang Liu, Xiaojing Wang, Limin Hu, Gang Yang, Hongmin Wang, Bosin A.A., Astakhov A.S., Xuefa Shi (2020) Early diagenesis and accumulation of redox-sensitive elements in East Siberian Arctic Shelves. *Mar. Geol.* **429**, 106309.

- Löwemark L., März C., O'Regan M., Gyllencreutz R. (2014) Arctic Ocean Mn-stratigraphy: genesis, synthesis and inter-basin correlation. *Quat. Sci. Rev.* **92**, 97.
- Marz C., Schnetger B., Brumsack H.-J. (2010) Paleoenvironmental implications of Cenozoic sediments from the central Arctic Ocean (IODP Expedition 302) using inorganic geochemistry. *Paleoceanography*. **25**(3), A3206.
- Mayer L.M., Schick L.L., Allison M.A., Ruttenberg K.C., Bentley S.J. (2007) Marine vs. terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments: The uses of bromine: organic carbon ratios. *Mar. Chem.* **107**(2), 244.
- McCall P.L., Robbins J.A., Matisoff G. (1984) ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb transport and geochronologies in urbanized reservoirs with rapidly increasing sedimentation rates. *Chem. Geol.* **44**(1–3), 33.
- McKay J.L., Pedersen T.F. (2008) The accumulation of silver in marine sediments: A link to biogenic Ba and marine productivity. *Global Biogeochem. Cycles*. **22**(4), n/a.
- Meinhardt A.-K., März C., Schuth S., Lettmann K.A., Schnetger B., Wolff J.-O., Brumsack H.-J. (2016) Diagenetic regimes in Arctic Ocean sediments: implications for sediment geochemistry and core correlation. *Geochem. Cosmochim. Acta*. **188**, 125.
- Nicolle M., Debret M., Massei N., Colin C., deVernal A., Divine D., Johannes P.W., Hormes A., Korhola A., Hans W., Linderholm H.W. (2018) Climate variability in the subarctic area for the last 2 millennia. *Clim. Past*. **14**(1), 101.
- Nwaodua E.C., Ortiz J.D., Griffith E.M. (2014) Diffuse spectral reflectance of surficial sediments indicates sedimentary environments on the shelves of the Bering Sea and western Arctic. *Mar. Geol.* **355**, 218.
- Oldfield F., Appleby P.G. (1984) A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchments disturbance and sediment redistribution. *Chem. Geol.* **44**(1–3), 67.
- Ortiz J.D., Polyak L., Grebmeier J.M. et al. (2009) Provenance of Holocene sediment on the Chukchi-Alaskan margin based on combined diffuse spectral reflectance and quantitative X-ray diffraction analysis. *Glob. Planet. Change*. **68**(1–2), 73.
- Polyak L., Belt S.T., Cabedo-Sanz P., Yamamoto M., Park Y.-H. (2016) Holocene sea-ice conditions and circulation at the Chukchi-Alaskan margin, Arctic Ocean, inferred from biomarker proxies. *The Holocene*. **26**(11), 1810.
- Rachold V. (1999) Major, Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Suspended Particulate Material of East Siberian Rivers Draining to the Arctic Ocean / In: Kassens H., Bauch H.A., Dmitrenko I., Eicken H., Hubberten H.-W., Melles M., Tiede J., Timokhov L. (eds.) *Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Springer-Verlag, Berlin, 199–222.
- Rigor I. (1992). Arctic Ocean buoy program. *ARCOS Newsl.* **44**, 1.
- Rudaya N., Nazarova L., Andreev A., Novenko E., Shilov P., Kalugin I., Daryin A., Babich V., Li H.-C. (2016) Quantitative reconstructions of mid- to Late Holocene climate and vegetation in the north-eastern Altai Mountains recorded in Lake Teletskoye. *Glob. Planet. Change*. **141**, 12
- Serreze M.C., Crawford A.D., Stroeve J.C., Barrett A.P., Woodgate R.A. (2016) Variability, trends, and predictability of seasonal sea ice retreat and advance in the Chukchi Sea. *J. Geoph. Research-Oceans* **121**(10), 7.308.
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. (2010) Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf. *Science*. **327**(5970), 1246.
- Shimada K., Kamoshida T., Itoh M., Nishino S., Carmack E., McLaughlin F., Zimmermann S., Proshutinsky A. (2006) Pacific Ocean inflow: Influence on catastrophic reduction of sea ice cover in the Arctic Ocean. *Geoph. Research Lett.* **33**(8), L08605.
- Stein R., Fahl K., Schade I., Manerung A., Wassmuth S., Niessen F., Nam S.-I. (2017) Holocene variability in sea ice cover, primary production, and Pacific-Water inflow and climate change in the Chukchi and East Siberian Seas (Arctic Ocean). *J. Quat. Sci.* **32**(3), 362.
- Stein R., Matthiessen J., Niessen F., Krylov A., Nam S., Bazhenova E. (2010) Towards a better (litho-) stratigraphy and reconstruction of Quaternary paleoenvironment in the Amerasian Basin (Arctic Ocean). *Polarforschung*. **79**(2), 97.
- Stroeve J., Holland M.M., Meier W., Scambos T., Serreze M. (2007) Arctic sea ice decline: Faster than forecast. *Geoph. Research Lett.* **34**(9), L09501.
- Swärd H., O'Regan M., Pearce C. et al. (2018) Sedimentary proxies for Pacific water inflow through the Herald Canyon, western Arctic Ocean. *Arktos*. **4**, 19.
- Talley L.D., Lobanov V., Ponomarev V., Salyuk A., Tishchenko P., Zhabin I., Riser S. (2003) Deep convection and brine rejection in the Japan Sea. *Geoph. Research Lett.* **30**(4), 1159.
- U.S. National Ice Center, 2018. [WWW Document] <http://www.natice.noaa.gov>, accessed 12.5.2018.
- Vologina E.G., Sturm M., Astakhov A.S., Shi Xuefa (2019) Anthropogenic traces in bottom sediments of Chukchi Sea. *Quat. Int.* **524**, 86.
- Wang R., Xiao W., Li W., Sun Y. (2010) Late quaternary ice-rafted detritus events in the Chukchi Basin, western Arctic Ocean. *Chin. Sci. Bull.* **55**(4), 432.
- Wood K.R., Wang J., Salo S.A., Staben P.J. (2015) The Climate of the Pacific Arctic: During the First RUSALCA Decade 2004–2013. *Oceanography*. **28**(3), 24.
- Woodgate R.A., Weingartner T., Lindsay R. (2010) The 2007 Bering Strait oceanic heat flux and anomalous Arctic sea-ice retreat. *Geoph. Research Lett.* **37**(1), L01602.

ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРЯЗЕВЫЕ ВУЛКАНЫ БУЛГАНАКСКОГО СОПОЧНОГО ПОЛЯ (КРЫМ)

© 2021 г. А. Е. Козаренко^а, *, Ю. Л. Мельчаков^б, **, В. Т. Суриков^с, ***

^аМосковский Городской Педагогический Университет,

2-ой Сельскохозяйственный проезд, д. 4, корп. 1, Москва, 129226 Россия

^бУральский государственный педагогический университет, просп. Космонавтов, д. 26, г. Екатеринбург, 620017 Россия

^сИнститут химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, сокращенно ИХТТ УрО РАН,
ул. Первомайская, д. 91, ГСП, г. Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: emil52@list.ru

**e-mail: melchakov_y_l@mail.ru

***e-mail: surikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 27.08.2019 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 07.02.2020 г.

Проведена оценка возможных источников поступления химических элементов в грязевые вулканы. С этой целью глины отбирались в пределах Булганакского очага (Керченский полуостров). Собранные образцы анализировали методом масс-спектрометрии с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) посредством масс-спектрометра ELAN 9000. По полученным данным определена геохимическая специализация продуктов извержения. Выявлено, что в майкопских глинах окрестностей Керчи и удаленной от города Лисьей бухте валовые концентрации большинства химических элементов практически одинаковы. Почти половина химических элементов в сопочной глине и майкопских глинах имеет близкие концентрации. Концентрации Ca, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Sn, I, Ba в сопочной грязи в 3.0–23.3 раза выше, чем в майкопских глинах, а Ta больше на два порядка. В сопочной глине преобладают водорастворимые соединения. Данные по большому спектру химических элементов позволяют сделать вывод о том, что сопочная глина мало зависит от элементного состава морской воды. В нефти концентрации многих химических элементов в сотни раз ниже, чем в водной вытяжке из сопочной глины, а концентрация большинства химических элементов в нефти в тысячи раз меньше. Ряды убывания химических элементов из сравниваемых объектов близки для главных элементов: Fe, Na, Ca, Mg и Ti. Видимо, нефть Керченского полуострова вносит незначительный вклад в элементный состав сопочной глины.

Ключевые слова: грязевые вулканы, геохимия, Булганакское сопочное поле, коэффициенты концентрации, нормирование по верхней части континентальной земной коры и почвам, водные вытяжки, морская вода, нефть, минеральные воды

DOI: 10.31857/S0016752521060042

ВВЕДЕНИЕ

Природа грязевых вулканов и их распространение описаны в целом ряде источников (Холодов, 2012; Шнюков и др., 2005 и др.). Грязевые вулканы в России находятся в северо-западной части Кавказа, в Крыму, на Сахалине, на дне озера Байкал и в других местах. В образовании вулканической глины принимают участие процессы седиментации, диагенеза, созревания рассеянного органического вещества, истирания, дробления пород, и многие другие малоизученные процессы.

Известно, что грязевой вулканизм является одним из источников процесса дегазации земных

недр. Однако вопрос об источниках вещества этих образований в настоящее время не решен. Есть данные, что источниками химических элементов в вулканической глине грязевых вулканов являются нефть, морская вода (Оленченко и др., 2015), подземные минеральные воды и предположительно глубинные флюиды. Часть химических элементов, содержащихся в майкопских глинах, в прошлом, когда эти глины формировались, привносилась с прилегающих территорий (Федоров и др., 2011).

Нами были изучены грязевые вулканы Булганакского грязевулканического очага (рис. 1). Считается, что корни Керченских грязевых вулканов располагаются на глубине от 5–8 и до 25 и



Рис. 1. Булганакское сопочное поле Керченского полуострова.

более км (Собисевич, Горбатиков и др., 2008; Шнюков и др., 2005), а выносимый материал содержит всю совокупность пронизывающих горных пород, главной частью которых являются майкопские глины. Поэтому нами были взяты за местный фон именно майкопские глины в городе Керчь и на значительном удалении в Лисьей бухте.

Геологическое строение под Булганак во многом неясное. Скважинам на глубине около 5 км вскрыты карбонатные горные породы мела. Майкопские отложения здесь достигают трех-пяти км. (Шнюков и др., 2005; Юдин, 2011 и др.).

Известно, что глины обладают высокой сорбционной способностью. Майкопские глины на 70% состоят из монтмориллонита, 20% каолинита, а остальная часть приходится на долю других минералов. Наименьшей катионообменной емкостью обладает каолинит, наибольшей – монтмориллонит, у которого сильно выражена способность к обмену катионами (Савоненков, Андерсон и др., 2012). В состав сопочных глин входят хлорит, монтмориллонит, гидрослюда. Монтмориллонит составляет около 10% (Ершов, Перстнева, 2018).

МЕТОДЫ

Собранные образцы анализировали методом масс-спектрометрии с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) посредством масс-спектрометра ELAN 9000 (PerkinElmer-Sciex,

USA-Canada) (ELAN 9000, 2005). Методика определения подробно приводится в работе (Козаренко и др., 2019). Вещество проб вводили в плазменный источник ионов (ИСП) в виде мелкодисперсного аэрозоля, получаемого пневматическим аргонным распылением растворенных проб угловым (перекрестным) распылителем (Суриков, 2010; Ivalidi, Slavin, 1990). Анализ выполняли при стандартных оптимизированных параметрах прибора (в частности: частота и мощность ИСП – 40 МГц и 1.1 кВт; расход аргона (л/мин) – на охлаждение плазменной горелки 15, на плазмообразование 1, на распыление растворов и транспорт аэрозоля в плазму 0.9).

На анализ поступали пробы двух типов. Первые представляли собой обломки разной крупности светло-серого цвета, были сухие и механически непрочные. Вторые представляли собой существенно увлажненную пульпу серого цвета. Последние предварительно высушивали при температуре 60°C. Затем все пробы измельчали в агатовой ступке до состояния пудры. Для их растворения использовали смесь концентрированных азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (ОСЧ) в соотношении 2 : 2 : 1. Химическая стойкость проб в этой смеси оказалась довольно низкой, поэтому их растворение выполняли открытым способом в стеклоглеродных чашках, подогреваемых на электроплите. Для дальнейшего разбавления полученных продуктов использовали бидистиллированную воду. Для распыления

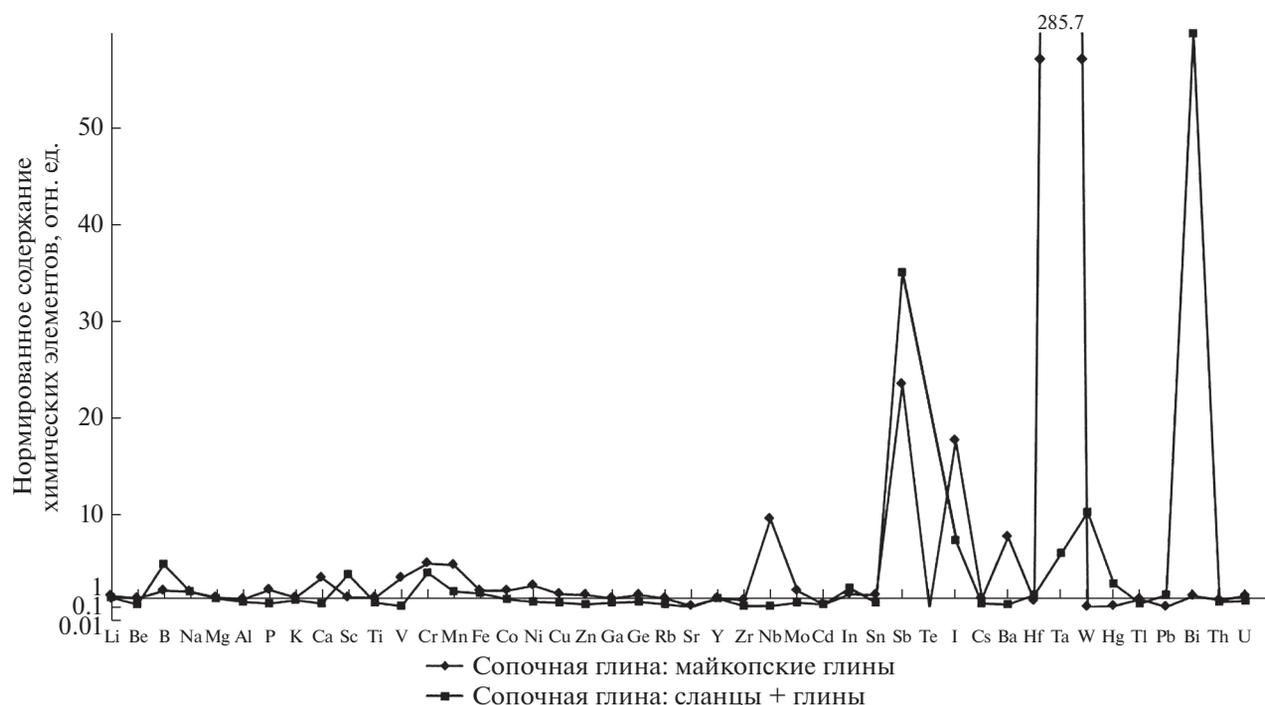


Рис. 2. Валовые концентрации химических элементов в сопочной глине, нормированные на их содержания в майкопских глинах и сланцах + глинах (В.А. Алексеенко, 2000): 1 сопочная глина : майкопские глины (данные авторов), 2 сопочная глина : сланцы + глины В.А. Алексеенко, 2000).

в ИСП концентрацию растворенных проб довели до 100 мг/л. Эти растворы хранили в мерных полипропиленовых или тефлоновых колбах и вводили в распылитель перистальтическим насосом. Для одновременного определения концентрации примесных элементов в пробах использовали программу TotalQuant, обеспечивающую относительную стандартную инструментальную погрешность $\pm 10\text{--}30\%$. Концентрацию главных элементов определяли количественно с использованием групповых и индивидуальных стандартных растворов для концентрационного градуирования измерений для каждого элемента, что обеспечивало относительную стандартную инструментальную погрешность $\pm 1\text{--}3\%$.

Водные вытяжки анализировались теми же методами. Они имеют примерно нейтральную реакцию. При этом вытяжки слегка мутноватые, т.к. не произошло полного растворения. Вместе с ионами химических элементов в них присутствуют коллоидные частицы и части элементов, которым это свойственно. Анализировались майкопские глины окрестностей города Керчь и Лисьей бухты, а также сопочная грязь без выделения мельчайших обломков горных пород. В крупных обломках химические элементы не определялись. Отобрано сопочных глин 6 образцов, майкопских глин – 15. Используются средние арифметические значения концентраций химических элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В сопочной грязи и в майкопских глинах были определены валовые концентрации 43 химических элементов, из которых 7 главные, а остальные рассеянные (Добровольский, 1983). В тех же объектах химические элементы определялись в водных вытяжках. Выявлено, что в майкопских глинах окрестностей Керчи и удаленной от города Лисьей бухте валовые концентрации большинства химических элементов практически одинаковы.

Из рис. 2 видно, что почти половина химических элементов в сопочной глине и майкопских глинах имеет близкие концентрации. Однако есть и существенное отличие. Валовые концентрации Ca, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Sn, I, Ba в сопочной грязи в 3.0–23.3 раза выше, чем в майкопских глинах, а Ta больше на два порядка. Концентрации Sr, Cd, W, Hg, Pb в 5–10 раз более низкие. Следовательно, по валовым концентрациям большинства изученных химических элементов майкопские глины и глины грязевых вулканов Булганака близки, что указывает на их родство. Отличия показывают на иные источники химических элементов.

При сравнении сопочной грязи со сланцами + глинами (В. А. Алексеенко, 2000) (рис. 2) выяснилось, что сопочная грязь содержит в 2–60 раз больше B, Sc, Cr, In, Sn, I, Ta, W, Hg, Bi и меньше

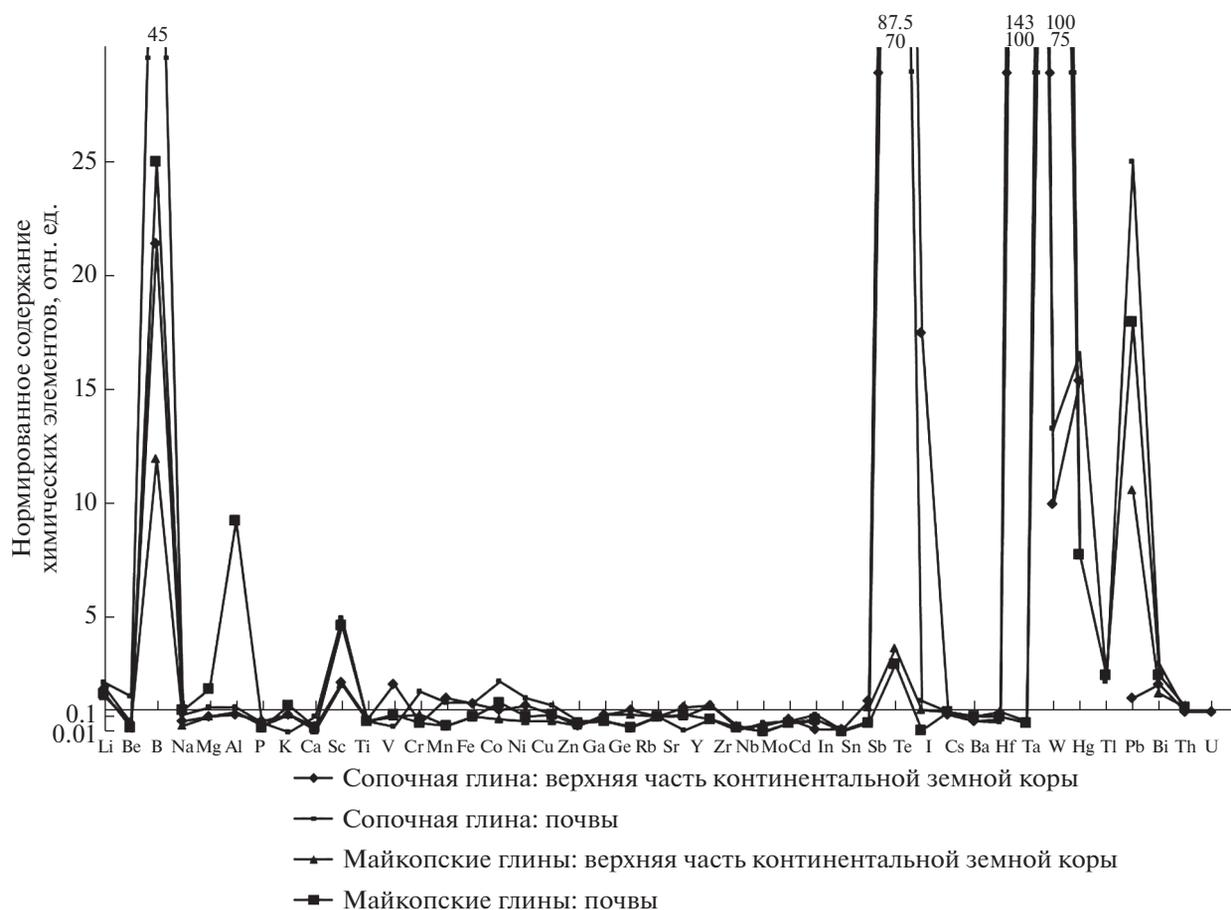


Рис. 3. Валовые концентрации химических элементов в сопочной глине и в майкопских глинах, нормированные на их содержания в верхней части земной коры и почвах (Григорьев, 2009, Алексеенко В.А., Алексеенко А.В., 2013): 1 сопочная глина: верхняя часть континентальной земной коры, 2 сопочная глина: почвы (Алексеенко В.А., Алексеенко А.В., 2013), 3 майкопские глины: верхняя часть континентальной земной коры (Григорьев, 2009), 4 майкопские глины: почвы (Алексеенко В.А., Алексеенко А.В., 2013).

в 2–5 раз Be, P, Ca, Ti, V, Cu, Zn, Ga, Rb, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, Ta. Остальные химические элементы содержатся примерно в равных количествах в сопочной грязи и в сланцах + глинах. Следовательно, сопочная грязь существенно отличается от усредненных показателей сланцев + глин.

При нормировании химических элементов в майкопских глинах на верхнюю часть континентальной земной коры (Григорьев, 2009) хорошо заметно, что концентрации В, W, Pb в 10 и более раз выше, чем в коре (рис. 3). Концентрации Be, Na, P, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Zr, Mo, Cd, In, Sn, Ba и Tl в 2–10 раз меньше в майкопских глинах. Концентрации же остальных химических элементов близки. Следовательно, майкопские глины обеднены почти половиной изученных химических элементов в сравнении с верхней частью континентальной земной коры, половина их близка по концентрациям.

При нормировании химических элементов в сопочной глине на верхнюю часть континенталь-

ной земной коры заметно, что концентрации В, Sb, I, Ta, W, Hg в 10 и более раз выше в сопочных глинах Булганака. Концентрации Li, Sc, V, Co, Bi в сопочных глинах в 2 раза превышают таковые в верхней части континентальной земной коры. Концентрации Be, Na, P, Ca, Cr, Zn, Nb, Zr, Ba в сопочных глинах от 2 до 5 раз более низкие, чем в верхней части континентальной земной коры. Содержание остальных химических элементов примерно одинаково. Таким образом, по содержанию многих химических элементов отмечается значительное отличие сопочных глин от верхней части континентальной земной коры. Вместе с тем, майкопские глины Керченского полуострова и его окрестностей по содержанию большинства химических элементов отличаются от верхней части континентальной земной коры в большей степени, чем сопочная глина, что подчеркивает ее своеобразие.

Сравнение майкопских глин с почвами (Алексеенко В.А., Алексеенко А.В., 2013) показало, что

Таблица 1. Средние концентрации химических элементов в водной вытяжке, массовая доля, %

Химический элемент	Сопочная глина (6 образцов)	Майкопские глины (7 образцов)	Химический элемент	Сопочная глина	Майкопские глины
Li	0.0037	0.002	Sr	0.015	0.005
Be	0.0001	0.00001	Y	0.0009	0.003
B	0.025	—	Zr	0.002	0.0015
Na	0.8	0.3	Nb	0.00024	0.00014
Mg	0.6	0.24	Mo	0.0003	0.00009
Al	2.1	1.1	Cd	—	—
P	0.02	0.009	In	0.000006	—
K	0.8	0.54	Sn	0.0001	0.0001
Ca	0.71	0.26	Sb	0.001	0.004
Sc	0.002	0.001	Te	—	—
Ti	0.11	0.03	J	0.0005	0.00001
V	0.0035	0.0009	Cs	0.0003	0.0003
Cr	0.0047	0.002	Ba	0.012	0.0065
Mn	0.038	0.013	Hf	—	0.00006
Fe	1.4	0.64	Ta	0.0005	0.000026
Co	0.001	0.0005	W	0.0003	0.0046
Ni	0.004	0.001	Hg	0.002	0.001
Cu	0.0007	—	Tl	0.000015	0.000023
Zn	—	0.0008	Pb	—	—
Ga	0.00096	0.0006	Bi	0.00094	0.0001
Ge	0.0001	0.00003	Th	0.00017	0.0001
Rb	0.004	0.004	U	0.000034	0.000018

Примечания. — Меньше чувствительности определения.

глины обогащены В, V и Pb более чем в 10 раз (рис. 3), Al, Sc, Sb, Hg, Tl, Bi в 2–9 раз. В майкопских глинах меньше, чем в почвах Nb, In, I в 10–25 раз, Be, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Sn, Ta, в 2–5 раз. Около половины остальных химических элементов содержится примерно в равных количествах.

Сопочная глина содержит в 2–100 раз больше, чем почвы В, Sc, Co, Sb, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, и в 2–10 раз меньше P, Ti, V, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, Hf. Концентрации примерно половины химических элементов в сопочной глине и почвах равны. В целом и майкопские, и сопочные глины значительно отличаются от средних значений концентраций химических элементов в почвах.

Как считают А.Н. Скорик, В.В. Байраков (2007), майкопские отложения различных горизонтов по содержаниям химических элементов идентичны. Результаты спектрального анализа майкопских отложений указанных авторов по большинству химических элементов вполне сопоставимы с нашими данными. Указанные авторы считают, что источником ряда микроэлементов майкопских отложений является терригенный материал, поступивший в геологическом прошлом с Приазовского щита и Горного Крыма. Однако в сопочной глине не концентрируются важнейшие химические элементы из этих регионов: Be, Cu, Sc, Pb, Zn, Ni.

В ней концентрируются Co, Mo, La, Yb, Ag, Sn, переносимые в прошлом из перечисленных регионов в майкопские глины.

Сравнение полученных нами результатов по валовым концентрациям химических элементов в сопочной глине Булганака с результатами изучения продуктов грязевых вулканов Таманского полуострова (Скорик, Байраков, 2007) показало близкие результаты. Для сопочной брекчии грязевых вулканов острова Сахалин, нормированной к верхней части континентальной земной коры, отмечены, как и в нашем случае, коэффициенты концентрации от 1.3 до 4.2 для Li, Sc, V, Ni, Sn, и 0.7–1.3 для Ga, Rb, Sr, Y, Cs, Pb, Th, U (Сорочинская, Шакиров и др., 2015). Предварительные данные позволяют заключить, что сопочная глина грязевых вулканов различных регионов имеют близкие параметры по концентрациям ряда химических элементов. Некоторое сходство сопочных глин Керченского, Таманского полуостровов и о. Сахалин по отдельным химическим элементам может быть связано с влиянием глубинных флюидов, что требует дальнейшей проработки. Требуется дальнейшее изучение широкого спектра не только валовых концентраций химических элементов, но и в различных вытяжках продуктов извержения грязевых вулканов.

В табл. 1 приведены средние концентрации химических элементов в водных вытяжках из со-

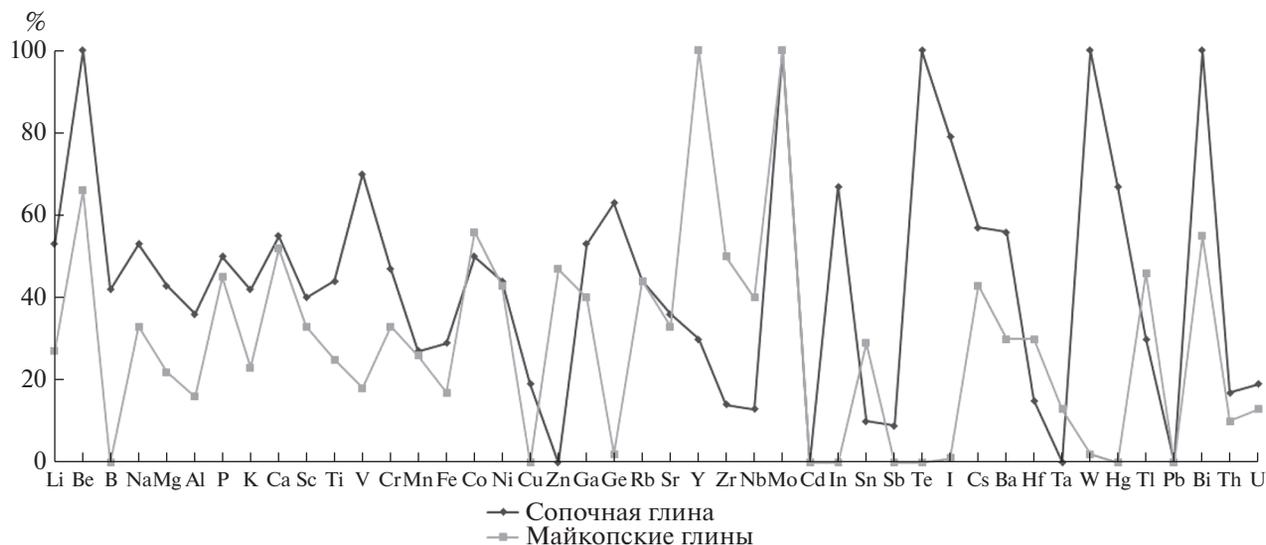


Рис. 4. Процент водорастворимых соединений химических элементов от их валовых концентраций: 1 сопочная глина, 2 майкопские глины.

почной глины Булганак и майкопских глин Керченского полуострова. Для 15 химических элементов концентрации примерно равны. Для большинства химических элементов в водной вытяжке из сопочной глины концентрации более высокие и превышают от 2 до 10 раз. Концентрации же Be, B, Cu и I превышают таковые в майкопских глинах в 10 раз. Следовательно, в сопочных глинах преобладают водорастворимые соединения химических элементов. Особенно наглядно это видно из рис. 4, где показан процент водорастворимых соединений химических элементов от их валовых концентраций. Многие химические элементы в изученных объектах находятся преимущественно в водорастворимых формах.

Водорастворимые соединения в сопочной глине преобладают (50% и более) для 15 химических элементов, перечисленных по убыванию их концентраций: Be, Mo, W, V, In, Ge, Cs, Ba, Ca, Ga, Li и Na, Co, P. В майкопских глинах преобладают Mo, Y, Co, Zr, Nb.

В сопочной глине и в майкопских глинах водорастворимые соединения преобладают для Mo, Be, Co и Ca. В сопочной глине в сравнении с майкопскими глинами концентрация водорастворимых соединений для большинства элементов выше. Исключение составляют Zn, Y, Nb, Sn, Hf. Одна из особенностей сопочной глины – высокое содержание водорастворимых соединений химических элементов.

Сравнение концентраций химических элементов в водной вытяжке из сопочной глины с морской водой (по П. Хендерсону (1985) с дополнениями А.И. Перельмана (1982) – цит. по В.А. Алексеенко, 2000) показало, что в водной вытяжке из сопоч-

ной глины в 1000 и более раз выше, чем в морской воде концентрации Be, Na, Mg, Al, Sc, Ti, Mn, Fe, Y, W. Больше (от 100 до 1000 раз) в водной вытяжке, чем в морской воде K, Ca, Cr, Co, Ga, Zr, Nb, In, Sn, Hf, Ta, Hg, Bi, Th. Больше в водной вытяжке, чем в морской воде K, Ca, Cr, Co, Ga, Zr, Nb, In, Sn, Hf, Ta, Hg, Bi, Th, а в морской воде присутствует больше Li, B, Zn, Be, Rb, Sr, Mo, U. Предварительные данные по большому спектру химических элементов позволяют сделать вывод о том, что сопочная грязь мало зависит от элементного состава морской воды. О том же говорят ряды убывания химических элементов в водной вытяжке из сопочной грязи и в морской воде (рис. 5). Некоторые авторы (Федоров и др., 2011) считают, что в сопочной глине присутствует не захороненная морская вода, а вода, высвобождающаяся в результате катагенетической трансформации глинистых толщ.

Сравнение элементного состава водной вытяжки из сопочной глины с имеющимися данными по нефти показало, что нефть концентрирует Pb, Zn, Cu, Hg, Au, V, Ni, Co, Cr и Fe (Маслов и др., 2015; Федоров и др., 2012), что не согласуется с концентрациями элементов в водной вытяжке из сопочной глины. Ряды убывания химических элементов из сравниваемых объектов близки для главных элементов: Fe, Na, Ca, Mg и Ti (рис. 5). Однако содержание этих элементов в десятки и сотни раз ниже, чем в водной вытяжке из сопочной глины, а концентрация большинства рассеянных элементов в нефти в тысячи раз меньше. Следовательно, можно предположить, что нефть Керченского полуострова вносит незначительный вклад в элементный состав сопочной глины. Вероятно, не последнюю роль играет сорбция

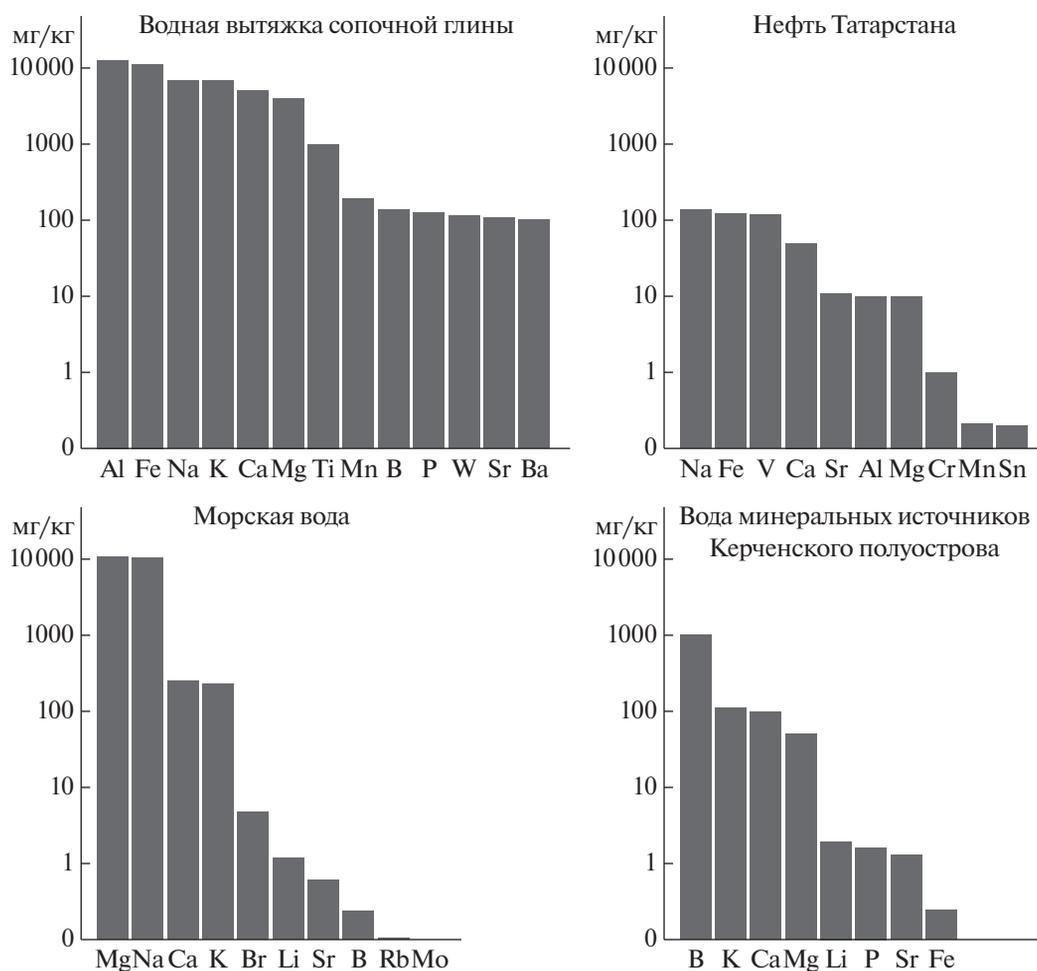


Рис. 5. Ряды убываний концентраций химических элементов в различных объектах.

многих химических элементов глинистыми минералами сопочной глины.

Углекислые воды минеральных источников Крыма не связаны с нефтью (Геология СССР, т. VIII, 1974). Воды Керченского полуострова, возможно, связаны с глубоко залегающими породами мезозоя и палеозоя. Имеющиеся данные по водам минеральных источников (рис. 5) показывают существенное различие рядов убывания химических элементов в водной вытяжке сопочной глины. Сравнение же их абсолютных концентраций показало, что в минеральных водах больше на порядок и выше U, Hg и Fe. Остальных же химических элементов в водной вытяжке из сопочной грязи больше. Вероятно, элементный состав легкорастворимых соединений в сопочных глинах мало зависит от такового минеральных вод Керченского полуострова.

Нами рассчитан массоэлементоперенос химических элементов в глинах (в разных формах). Изученные грязевые вулканы выносят на поверхность за один год: сотни тонн Al и Fe, десятки

тонн Na, Mg, K, Ca; единицы тонн – B, P, Ti, Cr, Mn, Sr, Y, Zr; сотни кг Li, Ni, Cu, Rb, Ba; десятки кг Sc, V, Co, Zn, Ga, Sb, I, Cs, Pb, Th; единицы кг Be, Ge, Nb, Hf, Ta, W, Te, Bi, U; менее кг – Mo, Cd, In, Te, Hg.

Также рассчитан аналогичный массоперенос водорстворимых форм за один год: десятки и единицы тонн Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ti и Mn; сотни кг P, Sr, Ba, W, Li, B, Cr; десятки кг Sc, V, Co, Ni, Rb, Zr, Sb, Hg; единицы кг Be, Cu, Ga, Ge, Y, Nb, Mo, Sn, I, Cs, Ce, Th; менее 1 кг Hf, Ta, Tl, U, I. Все перечисленные химические элементы в водорастворимых формах могут быстро мигрировать в прилегающих ландшафтах.

Широко известны лечебные свойства Чокракского озера, расположенного недалеко от Булгакского сопочного поля. Ряд авторов (Холодов, 2012 и др.) сообщают о грязевых вулканах, расположенных на дне озера. Целебные свойства глин грязевых вулканов Таманского полуострова давно известны. Поэтому более широкое использо-

вание таких лечебных свойств грязей вулканов, весьма перспективно.

ВЫВОДЫ

1. В майкопских глинах окрестностей Керчи и удаленной от города Лисьей бухте валовые концентрации большинства химических элементов практически одинаковы. Почти половина химических элементов в сопочной глине и майкопских глинах имеет близкие концентрации, что свидетельствует о том, что основной поставщик химических элементов в грязевые вулканы – майкопские глины. Концентрации Ca, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Sn, I, Ba в сопочной грязи в 3.0–23.3 раза выше, чем в майкопских глинах, а Ta больше на два порядка, что указывает на иные источники поступления этих химических элементов.

2. Сопочная глина в сравнении со сланцами и глинами содержит в 2–60 раз больше B, Sc, Cr, In, Sn, I, Ta, W, Hg, Bi и в 2–5 раз меньше Be, P, Ca, Ti, V, Cu, Zn, Ga, Rb, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, Ta, что свидетельствует о существенном отличии сопочной глины от усредненных показателей сланцев + глин.

3. Майкопские глины обеднены почти половиной изученных химических элементов в сравнении с верхней частью континентальной земной коры. Половина химических элементов близка по концентрациям. Концентрации B, W, Pb в 10 и более раз выше, чем в верхней части континентальной земной коры. По содержанию многих химических элементов отмечается значительное отличие сопочных глин от верхней части континентальной земной коры. Концентрации B, Sb, J, Ta, W, Hg в 10 и более раз выше в сопочных глинах Булганака, чем в коре. Концентрации Li, Sc, V, Co, Bi в сопочных глинах в 2 раза превышают таковые в коре. Содержание же Be, Na, P, Ca, Cr, Zn, Nb, Zr, Ba в сопочных глинах от 2 до 5 раз более низкие, чем в верхней части континентальной земной коры.

4. Майкопские глины по сравнению с почвами обогащены B, V и Pb более чем в 10 раз, Al, Sc, Sb, Hg, Tl, Bi в 2–9 раз. Вместе с тем эти глины обеднены Nb, In, I в 10–25 раз, Be, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Sn, Ta в 2–5 раз. Сопочная глина содержит в 2–100 раз больше, чем почвы B, Sc, Co, Sb, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, и в 2–10 раз меньше P, Ti, V, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, Hf. Концентрации примерно половины химических элементов в сопочной глине и почвах равны.

5. В сопочной глине в сравнении с майкопскими глинами преобладают водорастворимые соединения химических элементов. Данные по большому спектру химических элементов позволяют сделать вывод о том, что сопочная глина ма-

ло зависит от элементного состава морской воды, нефти и местных минеральных вод. Схожесть сопочных глин из грязевых вулканов разных районов (Керченского и Таманского полуостровов, острова Сахалин) по спектру химических элементов свидетельствует об общих источниках, или источнике.

6. Установлено, что массоэлементоперенос химических элементов в глинах (в разных формах) составляет за один год: сотни тонн Al и Fe, десятки тонн Na, Mg, K, Ca; единицы тонн – B, P, Ti, Cr, Mn, Sr, Y, Zr; сотни кг Li, Ni, Cu, Rb, Ba; десятки кг Sc, V, Co, Zn, Ga, Sb, I, Cs, Pb, Th; единицы кг Be, Ge, Nb, Hf, Ta, W, Te, Bi, U; менее кг – Mo, Cd, In, Te, Hg. Все перечисленные химические элементы в водорастворимых формах могут быстро мигрировать в прилегающих ландшафтах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А. (2000) *Экологическая геохимия*. М.: Логос, 627 с.
- Алексеев В.А., Алексеев А. В. (2013) Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв сельтебных ландшафтов. Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ, 388 с.
- Геология СССР (1974), VIII. Крым, 200 с.
- Григорьев Н.А. (2009) *Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры*. Екатеринбург: УрО РАН, 382 с.
- Добровольский В.В. (1983) *География микроэлементов: Глобальное рассеяние*. М.: Мысль, 272 с.
- Ершов В.В., Перстнева Ю.А. (2018) Литохимическая характеристика сопочной брекчии грязевых вулканов мира. *Отечественная геология*. 4. 72–83.
- Козаренко А.Е., Мельчаков Ю.Л., Суриков В.Т. (2019) Лантаноиды в грязевых вулканах Крыма. *Журн. Вестник МГПУ, серия естественные науки*. 1(33). 45–53.
- Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Изотов В.Г. Ситдикова Л.М. (2015) Микроэлементы в нефтях некоторых месторождений сателлитов Ромашкинского нефтяного поля (Татарстан). *Литосфера*. 3, 53–64.
- Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. (2017) Геохимический эффект грязевого вулканизма Булганаковского сопочного поля (Крым). *X междунар. школа "Соврем. проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы"*, посвящ. 70-летию ГЕОХИ РАН. 12–15 июля 2017. Тр. Биогеохим. лаборатории ГЕОХИ РАН. М.: ГЕОХИ РАН. 2017. 26, 355–360.
- Оленченко В.В., Шнюков Е.Ф., Гаськова О.Л., Кох С.Н. и др. (2015) Динамика извержения грязевого вулкана на примере сопки Андрусова (Булганаковский грязевулканический очаг, Керченский полуостров) *ДАН*. 464, 2, 214–219.
- Пупышев А.А., Суриков В.Т. (2006) *Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов*. Екатеринбург: УрО РАН, 276 с.
- Савоненков В.Г., Андерсон и др. (2012) Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. СПб, 215 с

- Скорик А.Н., Байраков В.В. (2007) Геолого-геохимические особенности алевролитов майкопа Керченского полуострова. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 10, 112-117.
- Собисевич А.Л., Горбатиков А.В., Овсяченко А.Н. (2008) Глубинное строение грязевого вулкана горы Карабетовка. *ДАН (геофизика)*. 422(4), 542-546.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Веникова А.Л., Пестрикова Н.Л. (2015) Элементы-примеси в современной сопочной брекчии грязевых вулканов о. Сахалин. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. Вып. 25(1)*, 211-242.
- Суриков В.Т. (2010) Пневматические распылители с пересекающимися потоками для спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль*. 14(3), 108-156.
- Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. (2011) Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным isр-ms) *Литосфера*. 5, 117-123.
- Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П. и др. (2012) Микроэлементная характеристика сырых нефтей Вогулкинского и Тюменского резервуаров нефтегазового района: сопоставление. *Литосфера*. 2, 141-151.
- Холодов В.Н. (2012) Грязевые вулканы: распространение и генезис. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 4(30), 5-27.
- Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслакова Н.А. и др. (2005) *Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона*. Краснодар, ГлавМедиа, 176 с.
- Юдин В.В. (2011) Геодинамика Крыма. Симферополь: ДИАЙ-ПИ, 336 с.
- ELAN 9000 (2005) Hardware guide. Edition PerekinElmer SCIEX, 68 p.
- Ivaldi J.C., Slavin W. (1990) Cross-flow nebulisers and testing procedures for inductively coupled plasmas nebulisers. *J. Anal. At. Spectrom.* 5(5), 359-363.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ СМЫВА РАДИОНУКЛИДОВ С ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДОСБОРОВ И ЕЕ ПРОВЕРКА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ МОНИТОРИНГА РЕК ФУКУСИМЫ И ЧЕРНОБЫЛЯ

© 2021 г. А. В. Коноплев^{a, *}, В. И. Канивец^b, О. М. Жукова^c, М. Г. Герменчук^d, Г. А. Деркач^b

^aИнститут радиоактивности окружающей среды Фукусимского Университета,
Канаягава 1, Фукусима, 960-1296 Япония

^bУкраинский гидрометеорологический институт, просп. Науки 37, Киев, Украина

^cНаучно-практический центр гигиены, Министерство здравоохранения Республики Беларусь,
Минск, Республика Беларусь

^dМеждународный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, ул. Долгобродская 23/1, Минск, 220070 Республика Беларусь

*e-mail: alexeikonoplev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Целью работы является анализ долговременного смыва радиоцезия с загрязненных водосборов в результате крупных ядерных аварий на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) в 1986 г. и АЭС Фукусима-1 (АЭС Ф-1) в 2011 г. Предложена полуэмпирическая “диффузионная” модель смыва радионуклидов позволяющая оценить коэффициенты “твердого” и “жидкого” смыва ^{137}Cs с загрязненных водосборов как после аварии на ЧАЭС, так и после аварии на АЭС Ф-1, объяснить различия между ними, а также описать и спрогнозировать их долговременный тренд. Модель основана на том, что источником взвеси в реки является эрозия верхнего слоя почвы водосбора, а концентрация радионуклида в почве описывается простым уравнением диффузии. Нормированные коэффициенты “твердого” смыва ^{137}Cs с водосборов рек зоны АЭС Ф-1 несущественно отличаются от их значений для рек зоны ЧАЭС, соответствуя нижнему краю типичных величин Чернобыльской зоны. Нормированные коэффициенты “жидкого” смыва, т.е. растворенного ^{137}Cs с водосборов Фукусимы как минимум на порядок величины меньше соответствующих величин для водосборов Чернобыля, главным образом, за счет соответствующего отличия на порядок величины коэффициента распределения ^{137}Cs в реках Фукусимы и Чернобыля. Предложенная полуэмпирическая “диффузионная” модель смыва радионуклидов удовлетворительно описывает временные тренды изменения коэффициентов смыва ^{137}Cs как в зоне ЧАЭС, так и в зоне АЭС Ф-1 и может быть использована для прогнозирования смыва ^{137}Cs после ядерной аварии.

Ключевые слова: Чернобыль, Фукусима, АЭС, радиоцезий, реки, раствор, взвесь

DOI: 10.31857/S0016752521060029

ВВЕДЕНИЕ

После крупной ядерной аварии особую важность представляет проблема радиоактивного загрязнения водоемов и рек, протекающих по загрязненной территории, поскольку они, как правило, являются источником для населения питьевой воды, продуктов рыболовства и воды для орошаемого земледелия. Так, в результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) в 1986 г. значительные территории бассейна р. Днепр, включая водосбор ее правого притока р. Припять, были загрязнены долгоживущими радионуклида-

ми ^{137}Cs и ^{90}Sr , периоды полураспада которых около 30 лет (Борзилов и др., 1988; Герменчук, 2020; Израэль и др., 1990). Аналогично, в случае аварии на АЭС Фукусима-1 (АЭС Ф-1) в 2011 г. произошло загрязнение ^{137}Cs бассейнов речных систем Абукумы, Мано, Нитта, Ота, Укедо, Маеда, Кума и др. (Коноплев, 2016; Evgard et al., 2015; Yoshimura et al., 2015), которые все впадают в Тихий Океан, выноса туда радиоцезий как в растворе, так и на взвеси. Миграция радионуклидов по речным системам приводит к их выносу за пределы изначально загрязненных территорий, включая трансграничный перенос (Жукова и др., 2020; IAEA, 2006).

Основным долговременным процессом, приводящим к вторичному загрязнению природных вод, является смыв радионуклидов с загрязненной территории поверхностным стоком (Борзилов и др., 1988; Konoplev, Bobovnikova, 1991; Konoplev et al., 1992; Konoplev et al., 1996; Konoplev et al., 2002; Konoplev et al., 2016). В работе (Коноплев, 2016) был проведен сравнительный анализ характеристик смыва радиоцезия с загрязненных водосборов после Чернобыльской и Фукусимской аварий в первые годы после формирования зоны загрязнения, где было показано, что переход радиоцезия из почвы в раствор поверхностного стока в Фукусиме происходит в существенно меньшей степени, чем в Чернобыле. Настоящая работа посвящена изучению и моделированию долговременной динамики характеристик смыва ^{137}Cs с загрязненных водосборов в результате двух тяжелых ядерных аварий на ЧАЭС и АЭС Ф-1 и их сравнительному анализу.

Климат и географические условия префектуры Фукусима в Японии и зоны аварии на Чернобыльской АЭС существенно различаются. Так, ландшафты на водосборах Чернобыльской зоны равнинные и характеризуются небольшими уклонами в то время, как ландшафты на водосборах Фукусимы являются, в основном, горными с большими уклонами, при этом также отмечаются и геохимические особенности почвенного покрова. Среднегодовые суммы осадков также сильно различаются: для Чернобыльской зоны она составляет порядка 600 мм, а для зоны АЭС Ф-1 – 1200–1800 мм, т.е. в 2–3 раза больше (Коноплев, 2016; Коноплев и др., 2016; Konoplev et al., 2016; Konoplev et al., 2018).

Помимо геохимических и геохимических различий районов радиоактивного загрязнения Фукусимы и Чернобыля отличаются также начальные формы нахождения радионуклидов. В случае аварии на ЧАЭС радиоцезий был выброшен в атмосферу, в значительной мере (до 75%), в составе топливных частиц, нерастворимых в воде (Konoplev, Bobovnikova, 1991; Бобовникова и др., 1991; Konoplev, 2020). При этом формы выпадений радиоцезия в результате аварии на ЧАЭС существенным образом зависели от расстояния до ЧАЭС, поскольку топливные частицы выпадали, в основном, вблизи от аварийного реактора, а на большие расстояния переносился радиоцезий в составе конденсационных мелких частиц (Коноплев, Булгаков, 1999). С течением времени происходит постепенное выщелачивание радиоцезия из топливных частиц в результате их разрушения и окисления (Коноплев, Булгаков, 1999; Konoplev, 2020).

В первое время после аварии на АЭС Ф-1 предполагали, что радиоцезий в выпадениях находился, в основном в виде сульфатов в подвижном состо-

янии, т.е. в растворимых и обменных формах (Kaneyasu et al., 2012). Однако, позднее были получены данные о том, что значительная доля радиоцезия выпала в составе стекловидных горячих частиц нерастворимых в воде (Ikehara et al., 2018). Выщелачивание радиоцезия из этих частиц происходит в окружающей среде значительно медленнее, чем из топливных частиц Чернобыльского происхождения (Okumura et al., 2019). Таким образом, различие начальных форм радиоцезия в выпадениях в Чернобыле и Фукусиме, а кроме того, различие в содержании глинистых минералов в почве и других геохимических характеристик, определяющих процессы его селективной сорбции и фиксации почвами, могут оказывать существенное влияние на характеристики смыва радиоцезия с загрязненных водосборов (Коноплев, 2016).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Количественные характеристики смыва радионуклидов и их параметризация

Основной количественной характеристикой смыва радионуклидов, использовавшейся при прогнозировании вторичного загрязнения водных объектов, является коэффициент смыва, представляющий собой долю запаса радионуклида на водосборе, поступившего с поверхностным стоком в водоем (Писарев и др., 1972; Махонько и др., 1977; Борзилов и др., 1988; Konoplev et al., 1992). В воде стока радионуклиды могут находиться как в растворе, так и на взвешенных частицах. Поскольку исходное физико-химическое состояние во многом определяет дальнейшее поведение радионуклида в поверхностных водах, необходим отдельный учет его поступления в водоемы в растворе и на взвезях.

Коэффициенты “твердого” (W_p) и “жидкого” (W_d) смыва отражают долю радионуклида, смытого на частицах и в растворе, соответственно, от общего запаса радионуклида на водосборе за рассматриваемый период или индивидуальное событие стока и выражаются формулами (Борзилов и др., 1988; Коноплев, 2016; Konoplev et al., 1992; Konoplev et al., 2016):

$$W_p = \frac{\int_0^T c_p(t)m(t) dt}{\int_s \sigma(s) ds} = \frac{c_p M}{\sigma S}; \quad (1)$$

$$W_d = \frac{\int_0^T c_d(t)Q(t) dt}{\int_s \sigma(s) ds} = \frac{c_d V}{\sigma S},$$

где $c_p(t)$, $\overline{c_p}$ – соответственно, мгновенная и средневзвешенная удельные активности радионуклида на взвешенных частицах, Бк/г; $m(t)$ и M – интенсивность (г/с) и общая масса смыва твердого материала (г) за период или индивидуальное событие стока; $c_d(t)$, $\overline{c_d}$ – соответственно, мгновенная и средневзвешенная концентрации радионуклида в растворе, Бк/л; $Q(t)$ – интенсивность стока, л/с; V – общий объем стока, л; $\sigma(s)$ – локальная поверхностная плотность загрязнения для участка водосбора ds , Бк/м²; $\overline{\sigma}$ – поверхностная плотность загрязнения, усредненная по площади всего водосбора, Бк/м²; S – площадь водосбора, м²; 0 и T – соответственно, время начала и конца события стока или периода наблюдений, с; t – время, с.

Величина определенного таким образом коэффициента смыва определяется гидрологическими характеристиками события стока или периода наблюдений, прежде всего объемом стока с единицы площади водосбора (слоем стока) и выносом твердого материала с единицы площади. Обычно в литературе приводят годовое значение коэффициента смыва, т.е. долю радионуклида, смытую с водосбора за 1 год (Бобовникова и др., 1977; Махонько и др., 1977). Между тем для исследовательских и прогностических целей необходимы величины коэффициентов смыва для событий различного временного масштаба: от индивидуального стокообразующего ливня или весеннего паводка во время снеготаяния до долговременных многолетних наблюдений. Поэтому для практического использования в моделировании и прогнозировании целесообразно использовать коэффициенты, нормированные на характеристики стока, определяющие смыв радионуклидов. Для растворенного радионуклида такой величиной является объем стока с единицы площади водосбора или слой стока (Борзилов и др., 1988). Коэффициент твердого смыва должен быть прямо пропорционален массе твердого материала, смытого с единицы площади (Борзилов и др., 1988). Поделив W_d на слой стока, а W_p – на массу взвеси, смытую с единицы площади водосбора, получим нормированные коэффициенты “жидкого” и “твердого” смыва, которые в соответствии с (1) равны отношению соответствующей средневзвешенной концентрации и средней плотности загрязнения на водосборе:

$$N_d = \frac{W_d}{h} = \frac{W_d S}{V} = \frac{\overline{c_d}}{\overline{\sigma}}; \quad N_p = \frac{W_p}{q} = \frac{W_p S}{M} = \frac{\overline{c_p}}{\overline{\sigma}}, \quad (2)$$

где h – слой стока с водосбора, м; q – масса взвеси, смытая с единицы площади водосбора, г/м²; N_d – нормированный коэффициент жидкого смыва, м⁻¹; N_p – нормированный коэффициент твердого смыва, м²/г.

На пропорциональность коэффициента “жидкого” смыва и слоя стока указывалось еще в исследованиях смыва радионуклидов глобальных выпадений (Ровинский и др., 1976, 1979).

Для изучения изменения характеристик смыва во времени удобно использовать понятия текущих нормированных коэффициентов смыва (Булгаков и др., 1990а):

$$n_d = \frac{c_d(t)}{\sigma}; \quad n_p = \frac{c_p(t)}{\sigma}. \quad (3)$$

Существенным преимуществом нормированных коэффициентов смыва является то, что на их основе может быть выполнен прогноз смыва радионуклидов с загрязненных водосборов и их концентрации в реках и водоемах (Седунов и др., 1988; Борзилов и др., 1989; Borzilov et al., 1993). Для оценки доли смытого радионуклида в растворе достаточно умножить нормированный коэффициент “жидкого” смыва на ожидаемую величину слоя стока рассматриваемого события или периода стока. Для получения доли смытого радионуклида на взвеси необходимо умножить нормированный коэффициент “твердого” смыва на прогнозную величину выноса твердого материала рассматриваемым событием стока (Борзилов и др., 1988; Konoplev, Bobovnikova, 1991; Konoplev et al., 1992). Именно таким образом осуществлялся прогноз загрязнения поверхностных вод на загрязненных территориях сразу после аварии на ЧАЭС в результате весенних и дождевых паводков (Седунов и др., 1988; Борзилов и др., 1989; Borzilov et al., 1993).

Полуэмпирическое моделирование долговременной динамики характеристик смыва радионуклидов с загрязненных водосборов

Основным источником взвешенных частиц в поверхностном стоке является верхний слой почвы водосбора. Многочисленные исследования смыва загрязняющих веществ различной природы показали, что эффективная толщина слоя почвы, вступающего во взаимодействие с поверхностным стоком, составляет несколько миллиметров (до 1 см) (Donigian et al., 1977; Knisel, 1980; Ahuja et al., 1981; Борзилов и др., 1989; Булгаков и др., 1990а; Булгаков и др., 2000). Концентрация радионуклида в верхнем слое почвы уменьшается со временем вследствие его вертикальной миграции в более глубокие слои. Анализ вертикального распределения сильно-связанных с частицами почвы радионуклидов, таких как ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am, показывает, что даже более чем через 30 лет после аварии на ЧАЭС их максимальные концентрации находятся в верхнем слое невозмущенных луговых и лесных почв (Konoplev et al., 2020). Поэтому, в известном приближении, вертикальная миграция

радиоцезия в почве после кратковременного выпадения из атмосферы, как это происходит в случае ядерной аварии, может с существенными упрощениями аппроксимироваться полуэмпирическим квази-диффузионным уравнением (Булгаков и др., 1990б; Ivanov et al., 1997; Булгаков и др., 2000; Shaw et al., 2005; Konoplev et al., 2016; Konoplev et al., 2020):

$$c_s(x, t) = \frac{\sigma}{\rho\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} e^{-\left(\frac{x^2}{4D_{\text{eff}} t} + \lambda t\right)}, \quad (4)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент суммарной дисперсии, λ – константа скорости радиоактивного распада радионуклида; ρ – средняя по водосбору плотность почвы; x – глубина от поверхности почвы; t – время.

В этом случае изменение во времени концентрации радионуклида в верхнем слое почвы (при $x = 0$) и соответственно во взвешенных частицах, захватываемых поверхностным стоком, будет приближенно описываться уравнением (Konoplev et al., 2020; Konoplev et al., 2021):

$$c_p(t) = \frac{\sigma}{\rho\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} e^{-\lambda t}. \quad (5)$$

При этом принимается, что плотность загрязнения радионуклида и типы землепользования равномерно распределены по площади водосбора.

Концентрация радионуклида в растворе поверхностного стока или реки связана с его концентрацией на взвеси через коэффициент распределения K_d , который по определению равен отношению этих концентраций в условиях равновесия (IAEA, 2010; Коноплев, 2015):

$$K_d(t) = \frac{c_p(t)}{c_d(t)}. \quad (6)$$

Более чем 30-летние наблюдения ^{137}Cs в больших реках Припять и Днепр зоны аварии на ЧАЭС показывают, что по прошествии начального периода после аварии (1–2 года) $K_d(^{137}\text{Cs})$ подвержен вариациям в определенных пределах, но не проявляет статистически значимого тренда (Konoplev et al., 2020). Тогда с учетом (5) и (6) изменение во времени концентрации в реке растворенного ^{137}Cs можно приближенно описать уравнением (Konoplev et al., 2020; Konoplev et al., 2021):

$$c_d(t) = \frac{\sigma}{\rho K_d \sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} e^{-\lambda t}. \quad (7)$$

Подставляя (5) и (7) в (3), и считая, что запас ^{137}Cs на водосборе уменьшается со временем только за счет радиоактивного распада, т.е. пренебрегая потерями за счет смыва, ветрового под-

хвата и атмосферного переноса, которые несущественны, получим:

$$n_p(t) = \frac{1}{\rho\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} = \frac{n_p^0}{\sqrt{t}}; \quad n_p^0 = (\rho\sqrt{\pi D_{\text{eff}}})^{-1}, \quad (8)$$

$$n_d(t) = \frac{1}{\rho K_d \sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} = \frac{n_d^0}{\sqrt{t}}; \quad n_d^0 = (\rho K_d \sqrt{\pi D_{\text{eff}}})^{-1}. \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) позволяют оценить нормированные коэффициенты смыва радионуклидов после ядерной аварии и спрогнозировать их среднесрочный и долговременный временной ход по прошествии начального периода после аварии. Вместе с тем они не могут быть применены для первых дней, недель или даже месяцев после аварии. При $t \rightarrow 0$ выражения (8)–(9) теряют смысл.

Необходимо отметить, что предложенная модель справедлива для долгоживущих радионуклидов, прочно связанных с частицами почвы, таких как ^{137}Cs и ^{241}Am и др. и не может быть использована для короткоживущих изотопов и радионуклидов, легко переходящих в раствор, поскольку в этих случаях не выполняются условия использованных упрощений.

Несомненным достоинством этого полуэмпирического “диффузионного” подхода является возможность оценки и прогнозирования смыва радионуклидов и вторичного загрязнения поверхностных вод на дальнюю перспективу, используя всего два ключевых физико-химических параметра миграции и распределения конкретного радионуклида в системе взвесь–вода. Основным параметром, определяющим смыв радионуклида на взвеси, является эффективный коэффициент дисперсии в почве водосбора D_{eff} , который, в свою очередь, зависит от химической природы радионуклида, сорбционной и фиксирующей способности почв водосбора, а также климатических условий (нормы осадков, среднегодовой температуры воздуха и т.д.). Основным параметром, определяющим смыв радионуклида в растворе кроме D_{eff} является его коэффициент распределения K_d в системе взвесь–вода.

Эти параметры, в том числе, могут быть оценены по литературным данным о вертикальной миграции радионуклидов в почве и распределении в системе взвесь–вода (Булгаков и др., 1990б; Ivanov et al., 1997; Булгаков и др., 2000; Коноплев и др., 2016).

Кроме того, величины n_p^0 и n_d^0 могут быть получены на основе данных мониторинга в первые годы после аварии и затем использованы для прогнозирования на среднюю и дальнюю перспективу.

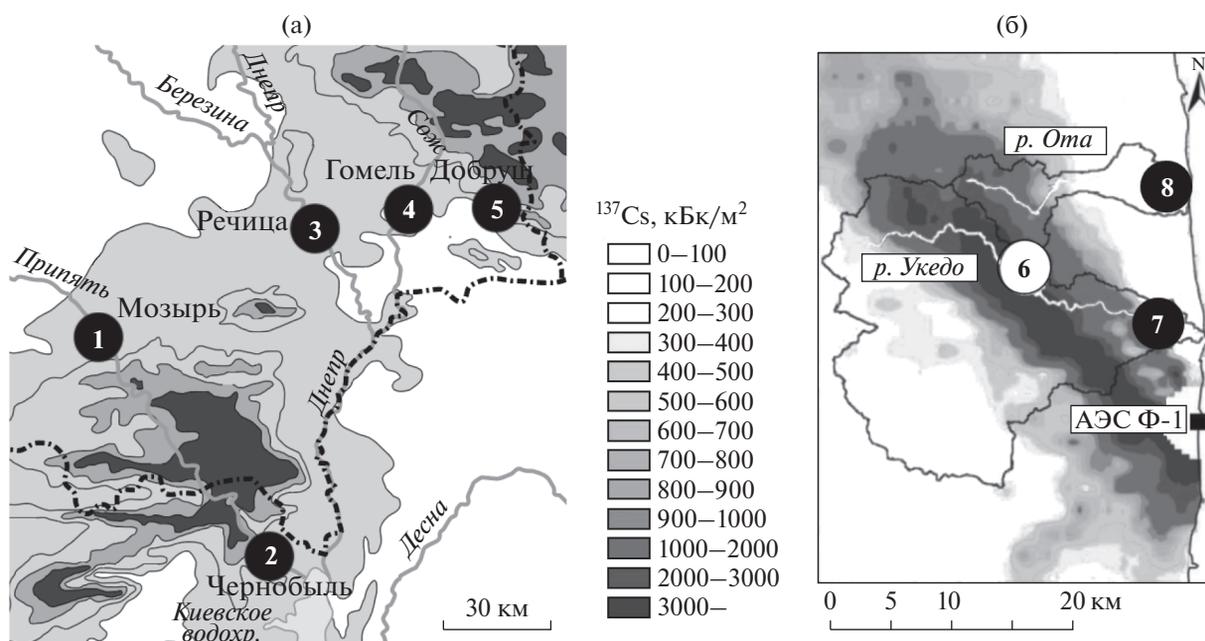


Рис. 1. Расположение створов на реках зоны ЧАЭС (а) и створов рек зоны АЭС Ф-1 (б) на основе карты плотности загрязнения ^{137}Cs по данным (Nakanishi & Sakuma, 2019; Funaki et al., 2020), выбранных для сравнительного анализа; (а) – створы в зоне ЧАЭС: 1 – р. Припять (Мозырь); 2 – р. Припять (Чернобыль); 3 – р. Днепр (Речица); 4 – р. Сож (Гомель); 5 – р. Ипуть (Добруш); (б) – створы в зоне АЭС Ф-1: 6 – наблюдательный створ на Огаки вдхр. (р. Укедо); 7 – наблюдательный створ в нижнем течении р. Укедо; 8 – наблюдательный створ в нижнем течении р. Ота.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проверки предложенной полуэмпирической “диффузионной” модели смыва радионуклидов использовались данные мониторинга ^{137}Cs в реках загрязненных территорий после аварий на ЧАЭС и АЭС Ф-1. В случае зоны ЧАЭС проводили сбор данных для рек Припять и Днепр с притоками Сож и Ипуть. В случае р. Припять анализировали данные по створам – Мозырь, Беларусь (1987–2017 гг.) и Чернобыль, Украина (1987–2019 гг.). В случае р. Днепр – по створу Речица (Беларусь), р. Сож – по створу Гомель, р. Ипуть – по створу Добруш (рис. 1а). При этом данные по удельной активности ^{137}Cs на взвеси были доступны только для створа Чернобыль на р. Припять, в остальных случаях использовали только данные для растворенного ^{137}Cs .

В 1987–1999 гг. для всех створов зоны ЧАЭС использовались данные БД “RUNOFF”, подготовленной в рамках Проекта № 2 “Радиоэкология” Франко-Германской Инициативы по Чернобылю (Konoplev et al., 2002; FGI, 2006). В 2000–2019 гг. по створу Чернобыль использованы данные Государственного специализированного предприятия (ГСП) “Экоцентр” и Украинского гидрометеорологического института (УкрГМИ). Для всего периода наблюдений (1987–2017 гг.) по створам в Беларуси (Мозырь, Речица, Гомель и Добруш) использовались данные Белгидромета (Ежегодник, 2020; Konoplev et al., 2020). На основе дан-

ных мониторинга определяли среднегодовые удельные активности ^{137}Cs в реках. В табл. 1 представлены основные характеристики выбранных водосборов зоны аварии на ЧАЭС.

Необходимо отметить, что в случае зоны ЧАЭС основное внимание было сосредоточено на мониторинге содержания радионуклидов в растворе, поскольку основной вынос радионуклидов происходил там в растворенном состоянии (Коноплев, 2016). Поэтому для многих рек и створов надежные данные по содержанию ^{137}Cs на взвеси недоступны. Зачастую измерялись удельные активности радионуклидов на взвеси в Бк/л, которые не позволяют получить достоверные оценки характеристик твердого смыва. Можно сказать, что наиболее надежные данные долговременного мониторинга ^{137}Cs на взвеси существуют только для створа Чернобыль на р. Припять.

В случае зоны АЭС Ф-1 ситуация принципиально иная. Во-первых, в случае Фукусимы, особенно в первые годы после аварии вклад ^{137}Cs , связанного с взвешенным материалом, в его вынос большим количеством рек зоны загрязнения значительно превышал вклад растворенного ^{137}Cs . Во-вторых, с первых месяцев после аварии в организацию и проведение мониторинга были вовлечены специалисты в области эрозии почв, заинтересованные прежде всего в измерении удельной активности ^{137}Cs на взвеси (Evrard et al., 2015; Yoshimura et al., 2015).

Таблица 1. Характеристики водосборов Чернобыльской зоны и зоны аварии на АЭС Фукусима-1, выбранных для сравнительного анализа

Река	Створ	Площадь водосбора, км ²	Средняя плотность ¹³⁷ Cs, кБк/м ²
Чернобыльская зона			
Припять	Мозырь (1)	101000	35
	Чернобыль (2)	109400	97
Днепр	Речица (3)	58200	39
Сож	Гомель (4)	38900	148
Ипуть	Добруш (5)	10100	222
Зона АЭС Фукусима-1			
Укедо	Огаки вдхр. (6)*	110	2400
Укедо	Нижнее течение (7)**	153	3000
Ота	Нижнее течение (8)**	50	1700

* По данным (Funaki et al., 2020); ** по данным (Nakanishi, Sakuma, 2019).

Для сравнительного анализа рассчитывали характеристики смыва ¹³⁷Cs с водосборов наиболее загрязненных рек зоны аварии АЭС Ф-1 р. Укедо и р. Ота на основе данных мониторинга ¹³⁷Cs на взвеси и в растворе (рис. 16) (Yoshimura et al., 2015; Nakanishi, Sakuma, 2019; Taniguchi et al., 2019; Funaki et al., 2020). Основные характеристики водосборов зоны АЭС Ф-1, использованные для сравнительного анализа, также приведены в табл. 1 (Nakanishi, Sakuma, 2019; Funaki et al., 2020).

Из рис. 16 и табл. 1 видно, что водосборы рек Укедо и Ота можно отнести к сильно загрязненным. Средние плотности загрязнения ¹³⁷Cs их водосборов более, чем на порядок величины превосходят средние плотности загрязнения рек Припять и Днепр (табл. 1). Среди рек зоны отчуждения ЧАЭС по уровням загрязнения водосбора приближается только р. Сахан (Коноплев, 2016).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В целом, поведение радиоцезия аварийного происхождения в окружающей среде определяется формами его нахождения в атмосферных выпадениях и свойствами окружающей среды, определяющими его связывание почвами и отложениями (Коноплев, 2016; Коноплев и др., 2018; Konoplev, 2020; Shaw et al., 2005). Существенно больший вклад стока ¹³⁷Cs с твердым материалом в Фукусиме по сравнению с Чернобылем связан с двумя принципиальными факторами. Во-первых, как оказалось, ¹³⁷Cs в Фукусиме значительно более прочно связан с частицами почвы и наносами по сравнению с Чернобылем. Типичные значения коэффициента распределения K_d радиоцезия в реках Фукусимы примерно на порядок величины превосходят соответствующие значения в реках Чернобыльской зоны (Коноплев, 2015; Konoplev et al., 2016; Konoplev et al., 2021). Кроме

того, необходимо отметить, что долговременный мониторинг и в случае Чернобыля, и в случае Фукусимы демонстрирует отсутствие тренда изменения K_d во времени, хотя и при значительных сезонных вариациях (Nakanishi, Sakuma, 2019; Taniguchi et al., 2019; Konoplev et al., 2020; Konoplev et al., 2021) (рис. 2). Во-вторых, существенно большая годовая норма осадков с экстремальными паводками в период тайфунов, а также значительно более высокие средние углы наклона типичных водосборов в Фукусиме по сравнению с Чернобылем, приводят к более значительной эрозии верхнего слоя почв и выносу прочно связанного с ним радиоцезия (Коноплев, 2016; Konoplev et al., 2016; Konoplev et al., 2018; Konoplev et al., 2021).

На рис. 3 представлены результаты расчетов среднегодовых нормированных коэффициентов “твердого” смыва $N_p(^{137}\text{Cs})$ с водосбора р. Припять в створе Чернобыль зоны ЧАЭС на основе данных мониторинга (Konoplev et al., 2020) после 1986 г. Там же для сравнения приведены соответствующие результаты расчетов для рек зоны АЭС Ф-1 после 2011 г. – р. Укедо в створах Огаки вдхр. по данным (Funaki et al., 2020) и его нижнего течения, а также р. Ота зоны АЭС Ф-1 по данным (Yoshimura et al., 2015; Nakanishi, Sakuma, 2019; Taniguchi et al., 2019). При этом среднегодовые нормированные коэффициенты “твердого” смыва $N_p(^{137}\text{Cs})$ рассчитывали по формулам (2) с корректировкой на изменение среднего запаса на водосборе, принимая, что он меняется со временем только благодаря радиоактивному распаду и пренебрегая вкладом смыва и ветрового переноса. Там же приведены результаты расчетов по предложенной выше полуэмпирической модели смыва ¹³⁷Cs на взвеси для двух значений $D_{\text{eff}} - 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$ и $5 \text{ см}^2/\text{год}$. Для почв Чернобыльской зоны характерное значение эффективного коэффициента дис-

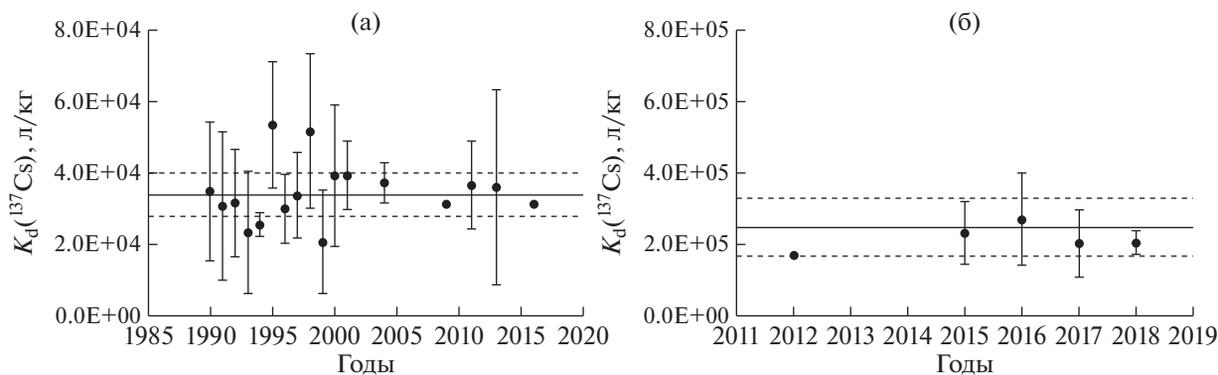


Рис. 2. Временной ход коэффициента распределения ^{137}Cs в р. Припять (Чернобыль) после аварии на ЧАЭС (Konoplev et al., 2020) (а) и в р. Укедо после аварии на АЭС Ф-1 (б) по данным (Yoshimura et al., 2015; Nakanishi, Sakuma, 2019). Сплошная линия соответствует среднему многолетнему значению, пунктир – доверительный интервал.

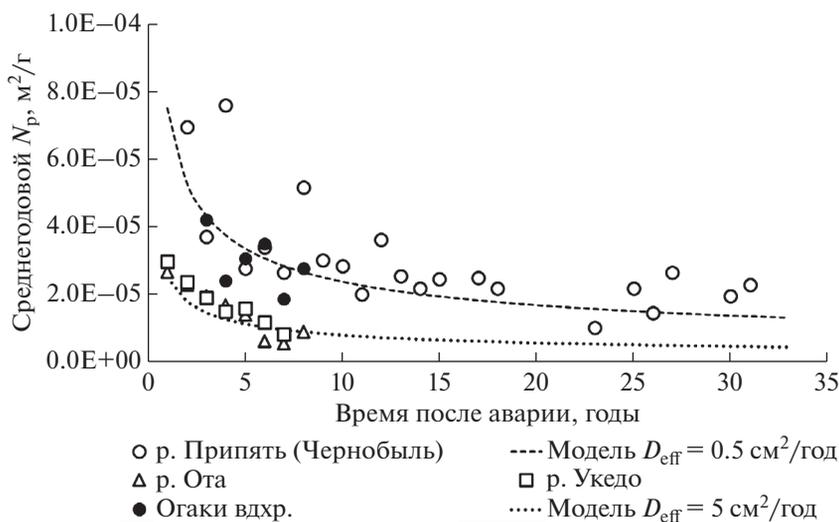


Рис. 3. Сравнение временного хода среднегодовых нормированных коэффициентов “твёрдого” смыва ^{137}Cs с водосборов р. Припять (Чернобыль) зоны ЧАЭС по данным (Konoplev et al., 2020), а также р. Укедо в створе Огаки вдхр. по данным (Funaki et al., 2020) и в нижнем течении рек Укедо и Ота по данным (Yoshimura et al., 2015; Nakanishi, Sakuma, 2019; Taniguchi et al., 2019), между собой и с расчетами по полупырической “диффузионной” модели при $D_{\text{eff}} = 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$ и $D_{\text{eff}} = 5 \text{ см}^2/\text{год}$.

персии $D_{\text{eff}}(^{137}\text{Cs})$ варьирует в пределах $0.1\text{--}1 \text{ см}^2/\text{год}$ (Булгаков и др., 1990б; Ivanov et al., 1997; Коноплев и др., 2016). Для условий зоны АЭС Ф-1 характерны более высокие значения D_{eff} в диапазоне $1\text{--}10 \text{ см}^2/\text{год}$ (Коноплев и др., 2016; Konoplev et al., 2016). Безусловно, вариабельность D_{eff} в почвах значительна, и это, естественно приводит к существенной неопределенности оценки и прогнозирования смыва ^{137}Cs с конкретных водосборов. Однако, эта неопределенность может быть существенно уменьшена при проведении масштабного обследования вертикального распределения радионуклида в рамках водосбора в зависимости от геохимических характеристик, в первую оче-

редь, типов почв и ландшафтов. В рамках данной работы мы преследовали цель качественного описания временного хода характеристик смыва ^{137}Cs и оставляем на будущее вопросы уточнения оценок и прогнозов.

Из рис. 3 видно, что для створа Огаки вдхр. г. Укедо значения N_p сравнимы с соответствующими значениями для р. Припять в створе Чернобыль, в то время как для створов в нижнем течении рек зоны аварии на АЭС Ф-1 Укедо и Ота характерны N_p в 2–3 раза меньше по сравнению с соответствующими значениями для р. Припять (Чернобыль). Более высокие значения N_p в створе на входе в водохранилище Огаки (б) может быть

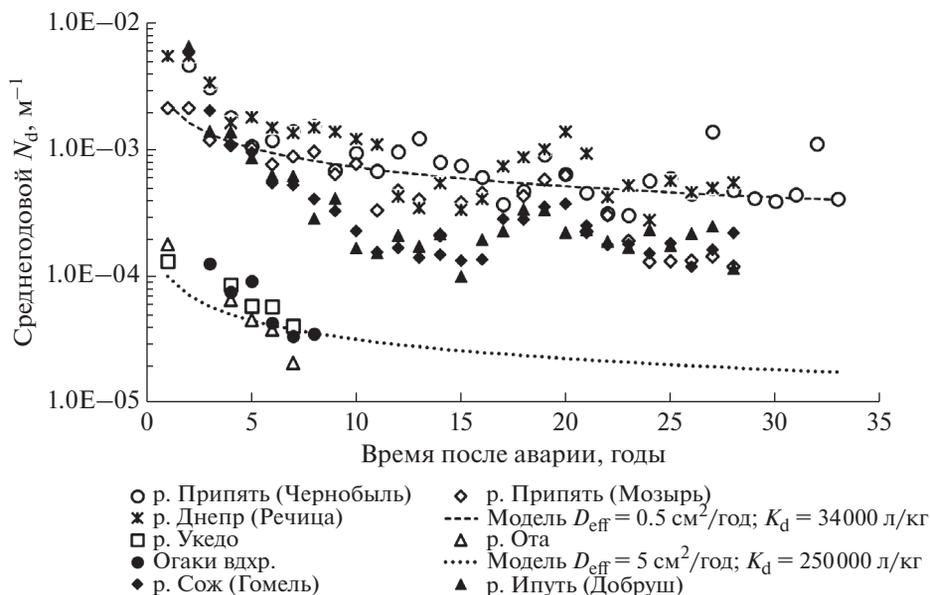


Рис. 4. Сравнение временного хода среднегодовых нормированных коэффициентов “жидкого” смыва ^{137}Cs с водосборов р. Припять в створах Мозырь (1) и Чернобыль (2), р. Днепр в створе Речица (3), р. Сож в створе Гомель (4) и р. Ипуть в створе Добруш (5) зоны ЧАЭС по данным (Konoplev et al., 2020; Ежегодник, 2020), а также рек Укело в створе Огаки вдхр. и в нижнем течении и р. Ота в нижнем течении зоны АЭС Ф-1 по данным (Funaki et al., 2020; Yoshimura et al., 2015; Nakanishi, Sakuma, 2019), между собой и с расчетами по полуэмпирической “диффузионной” модели при $D_{eff} = 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 34\ 000 \text{ л/кг}$ и $D_{eff} = 5 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 250\ 000 \text{ л/кг}$.

связано с обогащением взвеси в этом створе ^{137}Cs за счет взмучивания наносов, накопившихся до этого в донных отложениях. Соотношение N_p для створов в нижнем течении рек Укело и Ота Фукусимы с этими величинами для р. Припять в зоне Чернобыля соответствует обнаруженным ранее более высоким значениям $D_{eff}(^{137}\text{Cs})$ в почвах в условиях зоны аварии АЭС Ф-1 по сравнению с типичными значениями $D_{eff}(^{137}\text{Cs})$ в почвах зоны ЧАЭС, что связано с большей годовой нормой осадков, более высокой среднегодовой температурой воздуха и биологической активностью в почвах Фукусимы (Коноплев и др., 2016; Konoplev et al., 2016). $N_p(^{137}\text{Cs})$ и его зависимость от времени для водосборов рек Укело и Ота в нижнем течении зоны аварии на АЭС Ф-1 неплохо согласуется с расчетами по предложенной полуэмпирической модели при $D_{eff}(^{137}\text{Cs})$ около $5 \text{ см}^2/\text{год}$.

На рис. 4 приведены результаты расчетов среднегодовых нормированных коэффициентов “жидкого” смыва ^{137}Cs для водосборов пяти речных створов зоны аварии на ЧАЭС (табл. 1) и трех створов зоны аварии на АЭС Ф-1 (табл. 1). Ось ординат на рис. 4 представлена в логарифмическом масштабе.

Из рис. 4 видно, что временной ход нормированных коэффициентов смыва $N_d(^{137}\text{Cs})$ для рек Чернобыльской зоны в створах Чернобыль (р. Припять), Мозырь (р. Припять), Речица (р. Днепр), Гомель (р. Сож) и Добруш (р. Ипуть) с некоторым раз-

бросом, но группируется вокруг расчетной кривой полуэмпирической “диффузионной” модели (9) при следующих значениях параметров $D_{eff}(^{137}\text{Cs}) = 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$ (Булгаков и др., 1990б; Ivanov et al., 1997; Коноплев и др., 2016) и $K_d(^{137}\text{Cs}) = 34000 \text{ л/кг}$ (Konoplev et al., 2020). Заметный разброс значений $N_d(^{137}\text{Cs})$ для разных рек региона можно отнести к изменчивости $K_d(^{137}\text{Cs})$ в системе “взвесь–вода”, а отклонение временного хода $N_d(^{137}\text{Cs})$ для рек Ипуть и Сож через 10 лет после аварии и реки Припять в створе Мозырь через 20 лет после аварии можно объяснить происходящими на водосборах изменениями землепользования. Кроме того, важным источником изменчивости значений $N_d(^{137}\text{Cs})$ и их временного хода для разных рек является резкая неоднородность загрязнения водосборов ^{137}Cs и связанное с этим расположение наиболее загрязненных участков водосбора по отношению к наблюдательному створу. Так, створ Чернобыль находится на выходе р. Припять из наиболее загрязненного участка водосбора – ближней зоны отчуждения ЧАЭС, где уровни загрязнения достигают и даже превосходят 3000 кБк/м^2 . Сток с этого участка, включая высоко-загрязненные под-водосборы таких малых рек, как р. Сахан, р. Глинница и др. (Konoplev et al., 2002) поступает напрямую в створ Чернобыль. В то же время в случае створов Гомель (р. Сож) и Добруш (р. Ипуть) участки водосборов с максимальными уровнями

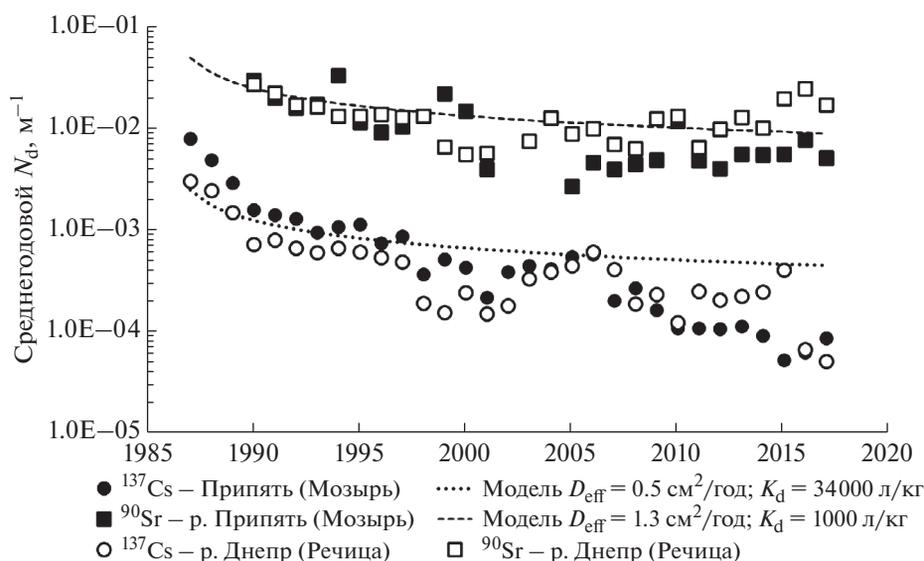


Рис. 5. Сравнение среднегодовых значений нормированных коэффициентов “жидкого” смыва ^{137}Cs и ^{90}Sr с водосборов р. Припять в створе Мозырь (1) и р. Днепр в створе Речица (3) и их временного хода после аварии на ЧАЭС по данным (Konoplev et al., 2020) между собой и с расчетами по полуэмпирической “диффузионной” модели при $D_{\text{eff}} = 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 34\,000 \text{ л/кг}$ для и $D_{\text{eff}} = 1.3 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 1000 \text{ л/кг}$.

загрязнения находятся на значительном удалении от наблюдательного створа.

Водосборы рек зоны аварии на АЭС Ф-1 Укедо и Ота во всех трех створах (6–8) характеризуются близкими значениями $N_d(^{137}\text{Cs})$ и одинаковым временным трендом снижения. Среднегодовые значения нормированных коэффициентов смыва $N_d(^{137}\text{Cs})$ для рек Фукусимы примерно на порядок величины меньше соответствующих значений для водосборов зоны аварии на ЧАЭС (рис. 4), что подтверждает результаты работ (Коноплев, 2016; Konoplev et al., 2016) для первых лет после аварии на АЭС Ф-1. Это различие, главным образом, объясняется как минимум на порядок величины более высокими значениями $K_d(^{137}\text{Cs})$ для большинства рек зоны АЭС Ф-1 по сравнению с реками зоны ЧАЭС (Коноплев, 2015) (рис. 2). Временной ход $N_d(^{137}\text{Cs})$ для всех трех водосборов рек Укедо (створы 6 и 7 на рис. 1б) и Ота (створ 8 на рис. 1б) удовлетворительно описывается предложенной “диффузионной” моделью смыва радионуклидов со следующими значениями параметров: средний по площади водосбора $D_{\text{eff}}(^{137}\text{Cs}) = 5 \text{ см}^2/\text{год}$ (Коноплев и др., 2016) и средний $K_d(^{137}\text{Cs}) = 2.5 \times 10^5 \text{ л/кг}$ (Коноплев, 2015; Konoplev et al., 2016; Nakanishi, Sakuma, 2019; Taniguchi et al., 2019).

В случае аварии на АЭС Ф-1 поступление ^{90}Sr в окружающую среду было несущественным и пренебрежимо малым по отношению к радиостронцию глобальных выпадений в результате

ядерных испытаний (Steinhouser et al., 2014). В то же время в случае аварии на ЧАЭС ^{90}Sr является одним из наиболее экологически значимых радионуклидов и поэтому на протяжении более 30 лет после аварии проводился мониторинг загрязнения рек этим радионуклидом. Уже в первые годы после аварии на ЧАЭС было показано, что нормированный коэффициент “жидкого” смыва ^{90}Sr в несколько раз больше соответствующей величины для ^{137}Cs (Борзилов и др., 1988; Konoplev et al., 1992; Konoplev et al., 1999). В дальнейшем это различие увеличивалось, особенно в ближней зоне, вследствие разрушения топливных частиц и выщелачивания радионуклидов (Коноплев, Булгаков, 1999). При этом ^{137}Cs , высвобожденный из топливных частиц относительно быстро фиксировался глинистыми минералами почв и наносов, в то время как ^{90}Sr переходил в обменную форму, доступную для перехода в раствор. (Коноплев, Булгаков, 2000). Ранее было показано, что полуэмпирическое “диффузионное” моделирование динамики загрязнения поверхностных вод радионуклидами применимо не только к радиоцезию, но и к радиостронцию (Konoplev et al., 2020).

На рис. 5 приведены среднегодовые значения нормированных коэффициентов “жидкого” смыва ^{137}Cs и ^{90}Sr с водосборов р. Припять в створе Мозырь и р. Днепр в створе Речица, рассчитанных по данным (Konoplev et al., 2020) и их временной ход после аварии на ЧАЭС. Там же приведены результаты расчетов по предлагаемой “диффузионной” модели для двух наборов основных пара-

метров: при $D_{\text{eff}} = 0.5 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 34000 \text{ л/кг}$ (характерные величины для ^{137}Cs) и $D_{\text{eff}} = 1.3 \text{ см}^2/\text{год}$, $K_d = 1000 \text{ л/кг}$ (характерные величины для ^{90}Sr). Видно, что нормированные коэффициенты “жидкого” смыва ^{90}Sr , как минимум, на порядок величины превосходят соответствующие значения для ^{137}Cs для этих двух основных рек зоны аварии на ЧАЭС. Это, главным образом, обусловлено различием в значениях коэффициентов распределения (K_d) этих радионуклидов. “Диффузионная” модель в целом правильно описывает временной тренд характеристик смыва и ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворенном состоянии с загрязненных водосборов после аварии на ЧАЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная полуэмпирическая “диффузионная” модель смыва радионуклидов позволяет оценить коэффициенты “твердого” и “жидкого” смыва ^{137}Cs с загрязненных водосборов как после аварии на ЧАЭС, так и после аварии на АЭС Ф-1, объяснить различия между ними, а также описать и спрогнозировать их долговременный тренд. Модель основана на том, что источником взвеси в реки является эрозия верхнего слоя почвы водосбора, а концентрация радионуклида в почве описывается простым уравнением диффузии.

Нормированные коэффициенты “твердого” смыва ^{137}Cs с водосборов рек зоны АЭС Ф-1 существенно отличаются от их значений для рек зоны ЧАЭС, соответствуя нижнему краю типичных величин Чернобыльской зоны. Несколько меньшие значения $N_p(^{137}\text{Cs})$ в Фукусиме объясняются более высокими значениями эффективного коэффициента дисперсии $D_{\text{eff}}(^{137}\text{Cs})$ в типичных почвах Фукусимы.

Нормированные коэффициенты “жидкого” смыва, т.е. растворенного ^{137}Cs , с водосборов Фукусимы примерно на порядок величины меньше соответствующих величин для водосборов Чернобыля, главным образом, за счет соответствующего отличия на порядок величины коэффициента распределения ^{137}Cs в реках Фукусимы и Чернобыля.

Предложенная полуэмпирическая “диффузионная” модель смыва радионуклидов удовлетворительно описывает временные тренды изменения коэффициентов смыва ^{137}Cs как в зоне ЧАЭС, так и в зоне АЭС Ф-1 и может быть использована для прогнозирования смыва ^{137}Cs после ядерной аварии.

Долговременная динамика смыва ^{90}Sr в растворе с водосборов зоны ЧАЭС также следует “диффузионной” модели, при этом нормированные коэффициенты его смыва, как минимум, на

порядок превосходят соответствующие величины для ^{137}Cs , главным образом, благодаря существенно более низким значениям коэффициента распределения ^{90}Sr в системе “взвесь–вода” (K_d).

Неоднородность загрязнения водосбора, особенно удаленность основного “пятна” загрязнения от наблюдательного створа, а также отличия в землепользовании на территории водосбора могут приводить к заметным вариациям наблюдаемых коэффициентов смыва и отличиям от расчетных величин по предложенной модели.

Настоящая работа была выполнена при частичной поддержке Японского общества поддержки фундаментальных исследований (JSPS, Грант КАКЕННІ 18Н03389) и в рамках проекта Японского фонда научно-технического партнерства для устойчивого развития SATREPS в рамках проекта JPMJSA1603.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бобовникова Ц.И., Авраменко А.С., Махонько К.П., Дибцева А.А., Волокитин А.А., Чумичев В.Б. (1977) Концентрация стронция-90 в поверхностных водах суши на территории СССР. *Метеорология и гидрология*. (9), 56-61.
- Бобовникова Ц.И., Махонько К.П., Сиверина А.А., Работнова Ф.А., Гутарева В.П., Волокитин А.А. (1991) Физико-химические формы радионуклидов в атмосферных выпадениях после аварии на Чернобыльской АЭС и их трансформация в почве. *Атомная энергия*. 71(5), 449-454.
- Борзилов В.А., Коноплев А.В., Ревина С.К., Бобовникова Ц.И., Лютик П.М., Швейкин Ю.В., Щербак А.В. (1988) Экспериментальное исследование смыва радионуклидов, выпавших в результате аварии на Чернобыльской атомной электростанции. *Метеорология и гидрология*. (11), 43-53.
- Борзилов В.А., Седунов Ю.С., Новицкий М.А., Возженников О.И., Коноплев А.В., Драголюбова И.В. (1989) Физико-математическое моделирование процессов, определяющих смыв долгоживущих радионуклидов с водосборов тридцатикилометровой зоны Чернобыльской АЭС. *Метеорология и гидрология*. (1), 5-13.
- Булгаков А.А., Коноплев А.В., Попов В.Е., Щербак А.В. (1990а) Динамика вымывания поверхностным стоком долгоживущих радионуклидов в районе Чернобыльской АЭС. *Почвоведение*. (4), 47-54.
- Булгаков А.А., Коноплев А.В., Попов В.Е., Бобовникова Ц.И., Сиверина А.А., Шкуратова И.Г. (1990б) Механизмы вертикальной миграции долгоживущих радионуклидов в почвах 30-километровой зоны ЧАЭС. *Почвоведение*. (10), 14-19.
- Булгаков А.А., Коноплев А.В., Шкуратова, И.Г. (2000) Динамика содержания ^{137}Cs в поверхностном слое почв 30-километровой зоны Чернобыльской атомной электростанции. *Почвоведение*. (9), 1149-1152.
- Герменчук М.Г. (2020) Современная парадигма радиоэкологии и система радиационного мониторинга окружающей среды. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. (2), 26-35.

- Ежегодник (2020). Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2019 году (Под ред. Шершакова В.М., Булгакова В.В., Крышева И.И., Вакуловского С.М., Катковой М.Н., Крышева А.И.). Обнинск: Росгидромет/ФГБУ "НПО "Тайфун", 340 с.
- Израэль Ю.А., Вакуловский С.М., Ветров В.А., Петров В.Н., Ровинский Ф.Я., Стукин Е.Д. (1990) Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 296 с.
- Коноплев А.В. (2015) Распределение радиоцезия аварийного происхождения между взвешенными наносами и раствором в реках: сравнение Фукусимы и Чернобыля. *Радиохимия*. **57**(5), 471-474.
- Коноплев А.В. (2016) Сравнительный анализ смыва радиоцезия с загрязненных водосборов в результате аварий на АЭС Фукусима-1 и Чернобыльской АЭС. *Геохимия*. (6), 536-542.
- Konoplev A.V. (2016) Comparative Analysis of Radioactive Cesium Wash-off from Contaminated Catchment Areas after Accidents at the Fukushima Dai-ichi and Chernobyl Nuclear Power Plants. *Geochem. Int.* **54**(6) 522-528.
- Коноплев А.В., Булгаков А.А. (1999) Кинетика выщелачивания ^{90}Sr из топливных частиц в почве ближней зоны Чернобыльской АЭС. *Атомная энергия*. **86**(2), 129-134.
- Коноплев А.В., Булгаков А.А. (2000) Трансформация форм нахождения ^{90}Sr и ^{137}Cs в почве и донных отложениях. *Атомная энергия*. **88**(1), 55-60.
- Коноплев А.В., Голосов В.Н., Йошенко В.И., Нанба К., Онда Ю., Вакияма Й. (2016) Вертикальное распределение радиоцезия в почвах зоны аварии на АЭС Фукусима-1. *Почвоведение*. (5), 620-632.
- Коноплев А.В., Вакияма Й., Вада Т., Голосов В.Н., Нанба К., Такасе Ц. (2018) Радиоцезий в прудах ближней зоны АЭС Фукусима-1. *Водные ресурсы*. **45**(4), 433-442.
- Махонько К.П., Авраменко А.С., Бобовникова Ц.И., Чумичев В.Б. (1977) Коэффициент стока стронция-90 и цезия-137 с поверхности почв речного бассейна. *Метеорология и гидрология*. (10), 62-66.
- Писарев В.В., Колосков И.А., Кузнецова В.М., Цыбизов И.С. (1972) Вымывание стронция-90 из почвенного покрова поверхностными водами. *Почвоведение*. (3), 66-75.
- Ровинский Ф.Я., Синицина З.Л., Черханов Ю.П. (1976) К вопросу миграции стронция-90 из почвы с поверхностными водами. *Почвоведение*. (8), 52-55.
- Ровинский Ф.Я., Синицына З.Л. (1979) Прогноз качества речной воды в период весеннего половодья. *Метеорология и гидрология*. (6), 74-77.
- Седунов Ю.С., Борзилов В.А., Коноплев А.В., Новицкий М.А. (1988) Моделирование и прогноз вторичного радиоактивного загрязнения рек аварийной зоны Чернобыльской АЭС долгоживущими радионуклидами. *Радиоактивное загрязнение природных сред в зоне аварии на Чернобыльской атомной станции. 3. Модели переноса радиоактивности в атмосфере. Гидрологические и гидрогеологические аспекты загрязнений*. М.: Гидрометеоздат, 16-29.
- Ahuja L.R., Sharpley A.N., Yamamoto M., Menzel R.G. (1981) The depth of rainfall-runoff-soil interaction as determined by ^{32}P . *Water Resources. Res.* **17**, 969-974.
- Borzilov V.A., Novitsky M.A., Konoplev A.V., Voszhennikov O.I., Gerasimenko A.C. (1993) A model for prediction and assessment of surface water contamination in emergency situations and methodology of determining its parameters. *Radiation Protection Dosimetry*. **50**(2-4), 349-351.
- Donigian A.S., Jr., Beyerlein D.C., Davis H.H., Crawford N.H. (1977) *Agricultural runoff management (ARM) model, version II: refinement and testing*. EPA 600/3-77-098, Environ. res. lab., US EPA, Athens, GA, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Evrard O., Laceby J.P., Lapage H., Onda Y., Cerdan O., Ayrault S. (2015) Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review. *J. Environ. Radioact.* **148**, 92-110.
- FGI (2006). *The French-German Initiative for Chernobyl. Program 2: Study of the radioecological consequences*. GRS/IRSN. 109 p.
- IAEA (2006). Radiological conditions in the Dnieper river basin. Assessment by an international expert team and recommendations for an action plan. Vienna, 185 p.
- IAEA (2010). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical reports series No. 472. Vienna, 194 p.
- Ikehara R., Suetake M., Komiya T., Furuki G., Ochiai A., Yamasaki S., Bower W.R., Law G.T.W., Ohnuki T., Grambow B., Ewing R.C., Utsunomiya S. (2018) Novel method of quantifying radioactive cesium-rich microparticles (CsMP) in the environment from the Fukushima Daiichi nuclear power plant. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 6390-6398.
- Ivanov Y.A., Lewyckyj N., Levchuk S.E., Prister B.S., Firsakova S.K., Arkhipov N.P., Kruglov S.V., Alexakhin R.M., Sandalls J., Askbrant S. (1997) Migration of ^{137}Cs and ^{90}Sr from Chernobyl fallout in Ukrainian, Belarussian, and Russian soils. *J. Environ. Radioact.* **35**, 1-21.
- Kaneyasu N., Ohashi H., Suzuki F., Okuda T., Ikemori F. (2012) Sulfate Aerosol as a Potential Transport Medium of Radiocesium from the Fukushima Nuclear Accident. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 5720-5726.
- Knisel W.G. (Ed.) (1980). CREAMS: A field-scale model for chemicals runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems. US DA Conservation Research Report No. 26, 643 p.
- Konoplev A. (2020) Mobility and bioavailability of the Chernobyl-derived radionuclides in soil-water environment: Review. In *Behavior of radionuclides in the environment II: Chernobyl* (Eds. Konoplev A., Kato K., Kalmykov S.). Tokyo: Springer Nature, 157-193.
- Konoplev A.V., Bobovnikova Ts.I. (1991) Comparative analysis of chemical forms of long-lived radionuclides and their migration and transformation in the environment following the Kyshtym and Chernobyl accidents. In Proceedings of the Seminar on Comparative Assessment of the Environmental Impact of Radionuclides Released During Three Major Nuclear Accidents: Kyshtym, Windscale, Chernobyl. CEC, Luxembourg, 371-396.
- Konoplev A.V., Bulgakov A.A., Popov V.E., Bobovnikova Ts.I. (1992) Behaviour of long-lived radionuclides in a soil-water system. *Analyst*. **117**, 1041-1047.
- Konoplev A.V., Bulgakov A.A., Popov V.E., Popov O.F., Scherbak A.V., Shveikin Yu.V., Hoffman F.O. (1996) Model testing using Chernobyl data: I. Wash-off of Sr-90 and

- Cs-137 from two experimental plots established in the vicinity of Chernobyl reactor. *Health Physics*. **70**(1), 8-12.
- Konoplev A.V., Bulgakov A.A., Hoffman F.O., Kanyar B., Lyashenko G., Nair S.K., Popov A., Raskob W., Thiesen K.M., Watkins B., Zheleznyak M. (1999) Validation of models of radionuclide wash-off from contaminated watersheds using Chernobyl data. *J. Environ. Radioact.* **42**, 131-141.
- Konoplev, A.V., Deville-Cavelin, G., Voitsekhovich, O., Zhukova, O.M. (2002) Transfer of Chernobyl ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr by surface run-off. *Radioprotection*. **37**(C1), 315-318.
- Konoplev A., Golosov V., Laptev G., Nanba K., Onda Y., Takase T., Wakiyama Y., Yoshimura K. (2016) Behavior of accidentally released radiocesium in soil-water environment: looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *J. Environ. Radioactivity*. 151, 568-578.
- Konoplev A., Golosov V., Wakiyama Y., Takase T., Yoschenko V., Yoshihara T., Parenjuk O., Cresswell A., Ivanov M., Carradine M., Nanba K., Onda Y. (2018) Natural attenuation of Fukushima-derived radiocesium in soils due to its vertical and lateral migration. *J. Environ. Radioact.* **186**, 23-33.
- Konoplev A., Kanivets V., Laptev G., Voitsekhovich O., Zhukova O., Germenchuk M. (2020) Long-term dynamics of the Chernobyl-derived radionuclides in rivers and lakes. In *Behavior of Radionuclides in the Environment II: Chernobyl* (Eds. Konoplev A., Kato K., Kalmykov S.). Tokyo: SPRINGER, 323-348.
- Konoplev A., Kanivets V., Zhukova O., Germenchuk M., Derkach H. (2021) Mid- to long-term radiocesium wash-off from contaminated catchments at Chernobyl and Fukushima. *Water Res.* **188**, 116514.
- Nakanishi T., Sakuma K. (2019) Trend of ¹³⁷Cs concentration in river water in the medium term and future following the Fukushima nuclear accident. *Chemosphere*. **215**, 272-279.
- Okumura T., Yamaguchi N., Dohi T., Iijima K., Kogure T. (2019) Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear power plant. *Sci. Rep.* **9**: 3520.
- Shaw G., Venter A., Avila R., Bergman R., Bulgakov A., Calmon P., Fesenko S., Frissel M., Goor F., Konoplev A., Linkov I., Mamikhin S., Moberg L., Orlov A., Rantavaara A., Spiridonov S., Thiry Y. (2005). Radionuclide migration in forest ecosystems – results of a model validation study. *J. Environ. Radioact.* **84**, 285-296.
- Steinhouser G., Brandl A., Johnson T.E. (2014) Comparison of the Chernobyl and Fukushima accidents: A review of the environmental impacts. *Sci. Total Environ.* **470–471**, 800-817.
- Taniguchi K., Onda Y., Smith H.G., Blake W., Yoshimura K., Yamashiki Y., Kuramoto T., Saito K. (2019) Transport and redistribution of radiocesium in Fukushima fallout through rivers. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 12339-12347.
- UNSCEAR (2000). Sources and effects of ionizing radiation (Report to the General Assembly), Annex J: Exposures and effects of the Chernobyl accident. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), UN, N.Y., 566 p.
- Yoshimura, K., Onda, Y., Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Matsuura, Y. (2015) An extensive study of the concentrations of particulate/dissolved radiocaesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in various river systems and their relationship with catchment inventory. *J. Environ. Radioactivity*. **139**, 370-378.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ ОЛИГОТРОФНЫХ БОЛОТ ЮЖНО-ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 г. Е. Э. Веретенникова^{a, b, *}, И. В. Курьина^a, Е. А. Дюкарев^{a, c},
Е. А. Головацкая^a, С. В. Смирнов^a

^aИнститут мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
просп. Академический, 10/3, Томск, 634055 Россия

^bСибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050 Россия

^cЮгорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628011 Россия

*e-mail: lena2701@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

После доработки 10.03.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Исследованы геохимические особенности и условия формирования торфяных залежей трех типичных для подзоны южной тайги Западной Сибири олиготрофных болот. Данная работа проведена с учетом комплекса факторов, влияющих на развитие торфяных залежей, – геоморфологического положения в ландшафте и особенностей подстилающих пород. Проанализированы физико-химические свойства торфов, а также содержание и распределение ряда химических элементов в профиле торфяных залежей. Показано, что влияние геоморфологического фактора отразилось на различном соотношении слоев торфа разного типа в торфяных залежах. Состав подстилающих пород повлиял на концентрацию химических элементов в торфе и распределение их внутри профиля. С помощью факторного анализа на основе корреляционной матрицы методом главных компонент выявлены основные ассоциации химических элементов в каждой торфяной залежи исследуемых болот. Показано, что на их распределение в торфяных залежах оказывает дифференцированное влияние комплекс факторов: эндогенное поступление из подстилающих пород и грунтовых вод (для элементов Ca, Fe, Ti, Ni, Cu, Co, Cr, Ba, Cd, Sr), активность окислительно-восстановительных процессов (Mn, Pb, Fe), редокс-независимые процессы растворения и мобилизации элементов корнями растений (Ca, Cu, Fe), интенсивность разложения торфа (Mn, Pb, отношение C/N), уровень обводненности болота (отношение C/N), экзогенный привнос из атмосферы примесей техногенных веществ в результате человеческой деятельности (Pb).

Ключевые слова: торфяная залежь, олиготрофное болото, химические элементы, подстилающие породы, водно-минеральное питание, зольность, разложение органического вещества, отношение C/N, Западная Сибирь

DOI: 10.31857/S0016752521050095

Западная Сибирь – уникальный регион, лидирующий во всем мире по масштабам проявления заболачивания, которое наблюдается и в настоящее время. Согласно данным (Нейштадт, 1972; Пологова, Лапшина, 2002; Курьина, Веретенникова, 2015) скорость вертикального прироста торфа изменяется от 0.39 до 2.62 мм/год, а скорости прироста площади болот достигают 100 км²/год. С учетом масштабов заболачивания и его прогрессивного темпа, болотные экосистемы стали важнейшим современным средообразующим фактором, определяющим направленность и протекающие различные природных процессов в регионе.

В настоящее время число исследований, касающихся геохимии болотных экосистем Западной

Сибири, с каждым годом растет, и они весьма разноплановы, как в отношении исследуемых объектов, так и в отношении применяемых подходов к их изучению. На сегодняшний день значительное количество работ сфокусировано на отслеживании загрязнения атмосферы, местной экологической истории, и, как правило, в таких исследованиях делается акцент на важность атмосферного осаждения минеральных частиц и элементов-примесей в разных торфяных болотах, в основном испытывающих техногенную нагрузку (Mezhibor et al., 2009, 2013). Большое внимание уделяется и болотным экосистемам, находящимся в естественном состоянии. В этом направлении имеется ряд работ, в которых приводятся сведения о среднем содержании элементов в торфах,

отобранных на различных месторождениях Томской области, рассматриваются особенности содержания и распределения химических элементов в торфах разного ботанического состава (Архипов др., 1988; Инишева, Цыбукова, 1999; Арбузов и др., 2009; Веретенникова, 2013). В некоторых работах сделан упор на изучение отдельных элементов в профиле торфяных залежей, например, Ca, Fe, Mn (Архипов, Бернатонис, 2013, 2015), Pb (Veretennikova, 2015). Имеются сведения о содержании химических элементов в профиле торфяных залежей наиболее распространенных типов болот, расположенных в различных климатических зонах Западной Сибири (от лесостепи до тундры) с применением пространственно-временного подхода (Московченко, 2006; Stepanova et al., 2015). В настоящее время все больше внимания уделяется изучению минерального состава торфяных залежей (Прейс 2010; Rudmin et al., 2018; Arbuзов et al., 2018; Savichev et al., 2020).

Геохимические особенности болотных ландшафтов следует рассматривать как комплексный процесс (Chagué-Goff et al., 1996), который складывается под воздействием ряда факторов, таких как изменение климата и растительности в течение голоцена, характер и состав подстилающих пород и вод, формирующих водно-минеральное питание (например, Лукашев и др., 1971; Ковалев, 1985; Матухина, Попова, 2001; Ларина и др., 2013, 2014; Steinmann, Shotyк, 1997; Mäkilä et al., 2015). Наряду с перечисленными глобальными экзогенными факторами, в процессе развития болот внутри них самих складываются специфические геохимические условия, обусловленные сложным комплексом физико-химических и биологических процессов, воздействие которых проявляется в особенностях распределения химических элементов в торфяной залежи. Минеральные вещества, попадая в торфяные залежи (с атмосферными осадками, грунтовыми и поверхностными водами), проходят стадии диагенетического преобразования, приводящие к перераспределению химических элементов внутри торфяной залежи. В этом перераспределении ведущую роль играют: органическое вещество торфа (скорость его деструкции и накопления), окислительно-восстановительные процессы, микробиологические условия, кислотность среды, уровень обводненности болота, а также химические свойства самих элементов, поведение которых может меняться в зависимости от условий болотной среды, определяя их биогенное накопление или миграцию (Ковалев, 1985; Савичев и др., 2019; Bergkvist, 1987; Steinmann, Shotyк, 1997; Derome, Nieminen, 1998; Biester et al., 2012; Savichev et al., 2020).

Большинство болот Западной Сибири олиготрофные, то есть прошли длительный путь развития до стадии, когда их питание осуществляется за счет атмосферных осадков, в то время как минеральные подстилающие породы погребены

внутри и уже не могут влиять на современное состояние и развитие этих болот. На поверхности олиготрофных болот таежной зоны наиболее распространен сосново-кустарничково-сфагновый тип растительности (или рям) (Лисс и др., 2001). Несмотря на поразительное однообразие их современного внешнего облика, эти болота занимают разные формы рельефа (водораздельные пространства, террасы, долины древних рек, депрессии), формируются на разных по составу подстилающих породах, и, надо полагать, что и геохимические процессы в таких болотах индивидуальны в каждом конкретном случае, поскольку болотный процесс вызывает коренную перестройку геохимической системы даже при относительно небольших изменениях параметров среды (Ковалев, 1985).

В данной работе авторы проводят комплексную геохимическую оценку торфяных залежей трех разных болотных экосистем. По своим характеристикам болота типичны для таежной зоны Западной Сибири. Географически два из выбранных болот расположены на левом берегу р. Обь, а третье – на правом берегу. Геохимическая оценка основана на выявлении особенностей содержания и распределения ряда химических элементов (Ca, Fe, Ti, Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd) в торфяных залежах, а также определении факторов, оказавших преимущественное влияние на особенности внутрипрофильной дифференциации химических элементов. Поскольку существует четкое разделение правобережья и левобережья р. Обь по химическому составу подстилающих пород и минерализации природных вод, питающих торфяные болота (Савичев, 2010; Евсева и др., 2012), это определило еще один аспект нашего исследования – проведение геохимической оценки с учетом природных особенностей, оказавших влияние на развитие болотных экосистем.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследования относится к южно-таежной подзоне Западной Сибири. Объектами исследований являются три торфяные залежи, расположенные на разных болотных массивах (рис. 1). Первая торфяная залежь находится на болоте “Бакчарское”, которое занимает территорию водораздела в междуречье рек Икса и Бакчар (Бакчарский район, окрестности д. Польшанка, 82°36' с.ш., 56°58' в.д.) и относится к юго-восточным отрогам Васюганского болота. Вторая торфяная залежь исследована на болоте “Кинзяровское”, расположенном на второй надпойменной террасе р. Чая (Чаинский район, окрестности пос. Усть-Бакчар, 82°18' в.д., 57°38' с.ш.). Третья торфяная залежь расположена на болоте “Центральное” (Верхнекетский район, окрестности поселка Нибегинский, 84°55' с.ш., 58°18' в.д.). Болото Центральное расположено в ложбине древнего стока на левом

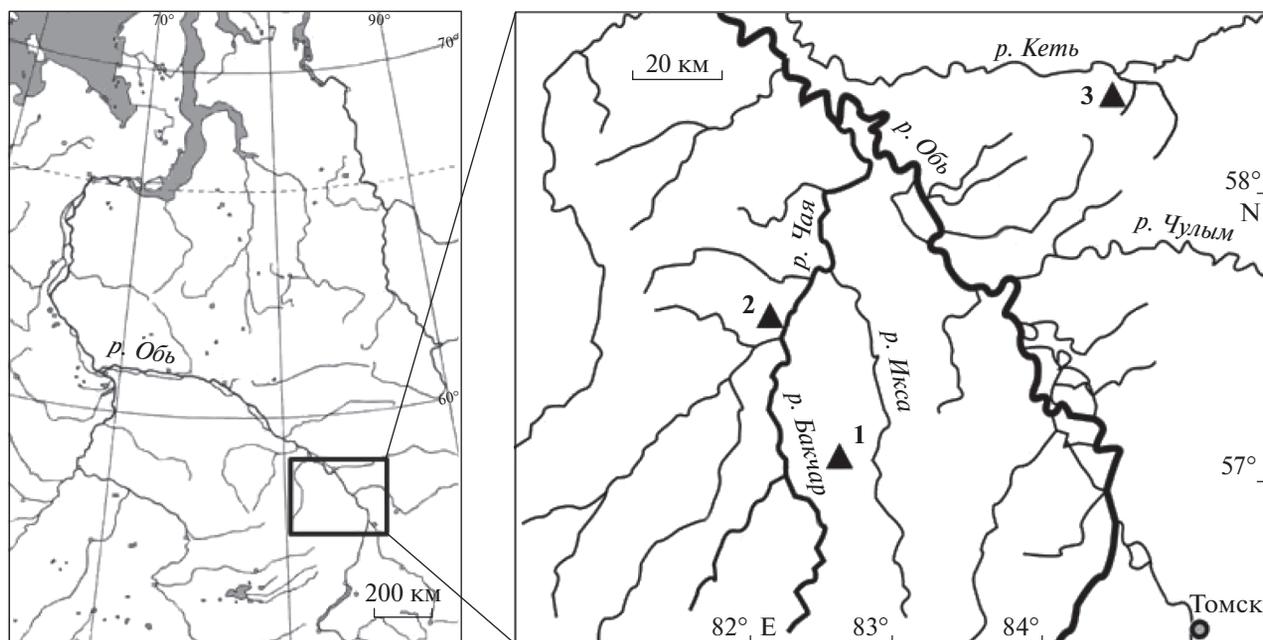


Рис. 1. Карта-схема района исследований и пункты расположения объектов исследования. 1 – болото “Бакчарское”, 2 – болото “Кинзяровское”, 3 – болото “Центральное”.

берегу р. Суйга, являющейся левобережным притоком р. Кеть. Все три исследованных болотных участка характеризуются идентичным с флористической точки зрения современным растительным покровом – сосново-кустарничково-сфагновым фитоценозом. Среди болот южной тайги данный тип фитоценоза является господствующим (Лисс и др., 2001).

На каждом исследуемом болоте сотрудниками Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН во время экспедиционных выездов были отобраны образцы торфа полойно с интервалом 10 см, включая подстилающую породу торфяным геологическим буром ТГБ-1. Все отобранные образцы из торфяных колонок прошли ряд анализов.

Определение ботанического состава торфа выполнено д. б. н. Е.М. Волковой (Тульский государственный университет, г. Тула) по стандартной методике (Кац и др., 1977). Зольность торфа определена в соответствии с ГОСТ – 11306-83. Степень разложения торфов оценивалась по величине отношения C/N. Для этого выполнено определение валового содержания углерода и азота, согласно (Пономарева, Плотнокова, 1975). На основании полученных результатов рассчитано отношение C/N для каждого слоя торфяной залежи.

Валовое содержание элементов (Ca, Fe, Ti, Sr, Ba, Mn, Ni, Co, Cr, Pb, Cd) в торфяных образцах и подстилающей торфяную залежь породе определено количественным атомно-эмиссионным анализом на кварцевом спектрографе СТЭ-1 с трехлинзовой системой освещения щели с рабочим

диапазоном 200–600 нм. согласно аттестованной методике (Методика количественного .., 1993) в лаборатории минералогии и геохимии Томского государственного университета (аналитик к. т. н. Е.Д. Агапова). Для этого образцы торфа подвергались предварительному озолению, затем помещались в кратер угольного электрода (диаметр 4 мм, глубина 4 мм) и анализировались в дуге переменного тока. В качестве источника возбуждения спектров применяется генератор ИВС-29.

Возраст торфяных отложений установлен по ^{14}C в Институте геологии и геофизики СО РАН (аналитик Л.А. Орлова) и в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (аналитик Г.В. Симонова) на ультранизкофоновом жидкостинтиллиационном спектрометре QUANTULUS 1220 фирмы Wallac, Финляндия. Всего получено 14 датировок (табл. 1). Полученные даты откалиброваны при помощи калибровочной кривой IntCal13 (Reimer et al., 2013). На основании полученных дат была построена модель “глубина-возраст” в среде R (R Core Team, 2012) с использованием пакета clam (Blaauw, 2010).

Статистическая обработка данных включала оценку исследуемых характеристик с помощью описательных статистик, а также корреляционный и факторный анализы. Факторный анализ выполнен на основе корреляционной матрицы методом главных компонент. Интерпретация результатов факторного анализа осуществлена согласно значениям нагрузок, которые, по сути, являются коэффициентами корреляции между выделенными компонентами и переменными.

Таблица 1. Данные радиоуглеродного датирования торфяных отложений болот

Глубина, см	Лабораторный номер	Возраст, ^{14}C л.н.	Калиброванный возраст, к.л.н.
Торфяная залежь на болоте “Бакчарское”			
40–50	ИМКЭС-14С219	105 ± 20	130
90–100	СОАН-7867	1695 ± 85	1602
140–150	СОАН-7868	2075 ± 70	2056
180–190	СОАН-7869	2637 ± 55	2762
Торфяная залежь на болоте “Кинзяровское”			
50–60	ИМКЭС-14С1088	106 ± 40	142
190–200	ИМКЭС-14С1103	2410 ± 172	2470
230–240	ИМКЭС-14С718	3102 ± 64	3302
240–250	ИМКЭС-14С1090	4609 ± 94	5297
260–270	ИМКЭС-14С761	6310 ± 109	7215
Торфяная залежь на болоте “Центральное”			
40–50	ИМКЭС-14С881	160 ± 85	167
90–100	ИМКЭС-14С894	1175 ± 86	1082
140–150	ИМКЭС-14С891	1307 ± 90	1239
190–200	ИМКЭС-14С882	2743 ± 54	2849
210–220	ИМКЭС-14С887	4552 ± 78	5196

Переменные, более тесно коррелирующие с данным фактором, чем с другими, формируют его ядро, а сами компоненты ранжируются согласно степени влияния, которая оценивается по их вкладу в общую дисперсию. Статистическая обработка результатов проведена при помощи программных приложений STATISTICA 10 (StatSoft), SigmaStat 6 (Systat Software, Inc). Общее число торфяных проб в изученных выборках составило: болото Бакчарское – 19, болото Кинзяровское – 27, болото Центральное – 23.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные характеристики торфяных залежей

Современный растительный покров всех исследуемых торфяных залежей представлен сосново-кустарничковым сфагновым фитоценозом. В моховом покрове доминирует сфагнум фускум, кустарничковый ярус представлен кассандрой, багульником и андромедой, древесный – низкорослой сосной. На основании данных по радиоуглеродному датированию (табл. 1) и мощности торфяной залежи построены модели “Глубина–Возраст” (рис. 2).

Болото Бакчарское сформировано на карбонатных суглинках и глинах. Торфяная залежь в месте бурения имеет мощность 180 см, возраст придонного слоя составляет 2800 калиб. лет. Согласно возрастной модели скорость торфонакопления имела различные темпы: эвтрофная стадия развития болота характеризовалась медленной скоростью торфонакопления (0.42 мм/год), затем скорость торфонакопления резко возросла (1.16 мм/год), болото перешло в мезотрофную стадию. Интервалу времени с 1270 л.н. по настоящее время соответствует олиготрофная стадия развития болота, во время которой скорость торфонакопления менялась от 0.36 до 1.74 мм/год.

Торфяная залежь **болота Кинзяровское**, мощностью 270 см в точке бурения, имеет возраст 7200 калиб. лет, так же, как и торфяная залежь на Бакчарском болоте, подстилается карбонатными суглинками. Особенностью торфяной залежи болота Кинзяровское является наличие в ее основании мощного слоя (около 170 см) торфа низинного типа, который формировался на протяжении длительного временного интервала (6000 лет). Скорость торфонакопления на этом этапе изменялась от 0.11 до 0.71 мм/год, постепенно возрастая по мере роста торфяной залежи вверх. Тонкая прослойка торфа переходного типа (мощностью около 20 см) указывает на переход болота в мезотрофную стадию, которая длилась примерно 200 лет; скорость торфонакопления в этот период составила 0.71 мм/год. Затем болото перешло в олиготрофную стадию примерно 800 л.н., скорость торфонакопления в этот период увеличилась и составила в современный период – 1.90 мм/год.

Торфяная залежь на **болоте Центральное** имеет мощность 220 см, начало отложения торфа датируется возрастом 5200 калиб. лет. Залежь почти полностью представлена верховыми торфами. Выявлена очень низкая скорость торфонакопления на начальном этапе развития болота (0.04 мм/год). В таких условиях более чем за 1000 лет было сформировано всего 10 см низинного торфа. Затем, в период с 3600 л. н. скорость торфонакопления постепенно увеличивалась, но оставалась все еще достаточно низкой (0.18 мм/год). Болотообразовательный процесс в это время протекал по мезотрофному типу, что привело к формированию тонкой прослойки переходного торфа. В период с 2850 л. н. торфяная залежь переходит в олиготрофную стадию, которая продолжается по настоящее время. Скорость торфонакопления за этот период постоянно увеличивалась, и более значительных темпов до-

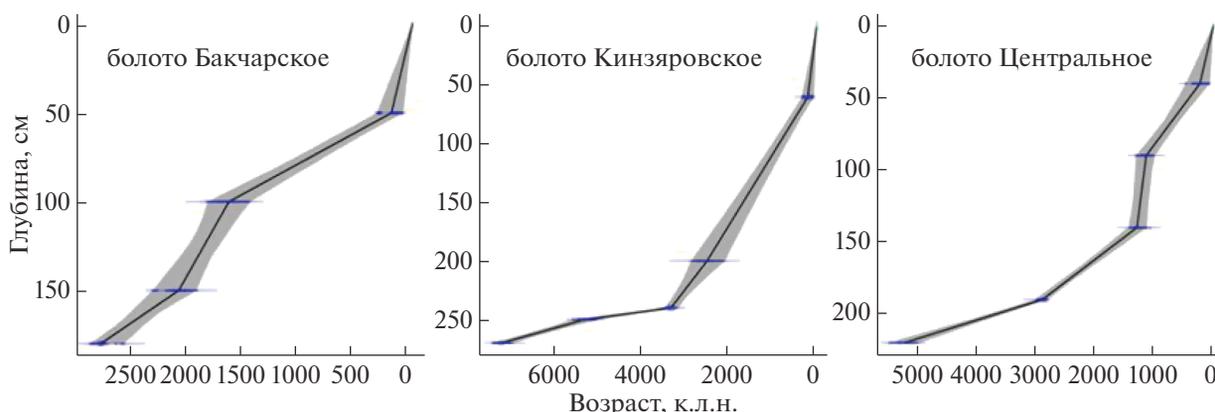


Рис. 2. Модели «Глубина–Возраст» для торфяных залежей, полученные на основании откалиброванных углеродных датировок (см. табл. 1).

стигла к 1000 л.н., а в течение последних 200 лет темпы накопления торфа составляют 2.44 мм/год.

Зольность и степень разложения торфов, слагающих профиль торфяных залежей

Для более корректного сопоставления торфяных залежей друг с другом нами проведено сравнение средних значений зольности для каждого типа торфа, слагающего профили торфяных залежей.

Зольность торфа Бакчарского болота изменяется от 1.71 до 11.88%, ее величина четко дифференцирована по профилю (рис. 3): зольность низинных торфов изменяется от 7.28 до 11.88% (при среднем 9.70 ± 1.97), максимальные значения приходится на придонные слои, зольность переходного торфа – от 3.12 до 6.76% (при среднем значении 5.21 ± 1.37), верхового – от 1.71 до 3.05% (при среднем 2.43 ± 0.42). Зольность торфяной залежи на болоте Кинзяровское характеризуется меньшими значениями по сравнению с болотом Бакчарское и изменяется в диапазоне от 1.37 до 8.23%. Наиболее высокие значения характерны для низинных торфов, находящихся непосредственно на контакте с подстилающими породами (8.20–6.20%) и они меньше, чем значения зольности низинных торфов на болоте Бакчарское. Так, величина зольности низинных торфов на болоте Кинзяровское на глубине 230–110 см изменяется от 5.20 до 1.39% (при среднем значении – 2.63 ± 1.33), что количественно соответствует величине зольности переходных торфов Бакчарского болота. Зольность переходных торфов в среднем составила 1.64%, а верховых немногим меньше – $1.42 \pm 0.23\%$. Торфяная залежь на болоте Центральное на всем своем протяжении сложена торфами с низкой зольностью (от 1.00 до 1.80% при среднем 1.40 ± 0.22). Придонные слои торфяной залежи на контакте с минеральным субстратом характеризуются более высокими значениями зольности от 9.30 до 10.80%.

В качестве меры разложения органического вещества торфа использован биомаркер, представляющий собой отношение углерода к азоту (C/N). Низкие значения отношения указывают на высокие темпы разложения органического вещества (т.е. потерю углерода) в более сухие периоды во время снижения уровня болотных вод. Высокие значения C/N, наоборот, соответствуют периодам с более высокой обводненностью на болоте, вследствие чего происходит консервация органического вещества, и процесс разложения в таких условиях протекает медленнее. Поэтому изменение отношения C/N очень часто используется в качестве индикатора изменения гидрологических условий на болоте (Kuhry, Vitt, 1996; Malmer, Wallen, 2004; Biester et al., 2012). Этот показатель имеет большое значение в интерпретации профильного распределения химических элементов, так как процесс разложения может оказывать существенное влияние на постосадочную трансформацию химических элементов (Bergkvist, 1987; Derome, Nieminen, 1998; Biester et al., 2012). Однако необходимо учитывать, что величина изменчивости данного биомаркера может быть обусловлена не только темпами потери углерода, но также увеличением концентрации азота в анаэробных слоях торфяных залежей и сильно зависит от состава растений-торфообразователей (Muller et al., 2008; Biester et al., 2012). Судя по величине отношения C/N, процессы разложения наиболее активно протекают в торфяной залежи болота Бакчарское, чем Кинзяровское (рис. 3). Наиболее высокие значения C/N на болоте Центральное указывают на низкую степень процессов разложения торфа.

Содержание и распределение химических элементов в торфяных залежах

Полученные результаты по содержанию химических элементов в торфяных залежах представлены в табл. 2. Поскольку исследуемые залежи

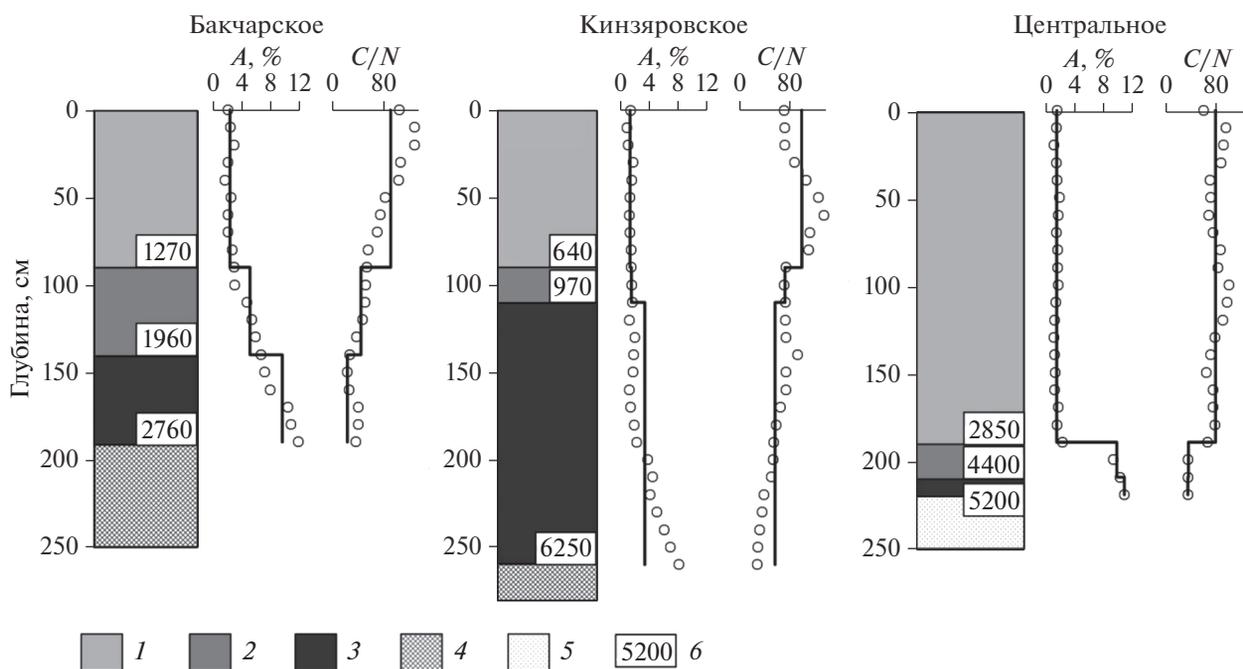


Рис. 3. Схема строения и характеристика торфяных залежей исследуемых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири 1 – верховой торф; 2 – переходный торф; 3 – низинный торф; 4 – подстилающие породы, представленные суглинками и глинами; 5 – подстилающие породы, представленные песками и супесями; 6 – 5200 – калиброванный возраст торфяного слоя. *A*, % – зольность торфяных слоев.

включают слои низинного, переходного и верхового торфов разной мощности, для более корректного сравнения торфяных залежей между собой расчет средней величины концентрации элементов и других статистических характеристик проведен для каждого типа торфа отдельно. Для торфяной залежи болота Центральное практически вся совокупность данных по содержанию химических элементов приведена для верховых торфов. Переходный и низинный типы торфа представлены незначительным количеством проб (1 и 2 образца соответственно), что затруднило статистическую обработку полученных результатов для этих торфов. Однако, судя по приведенным данным, очевидно, что низинный торф содержит значительно более высокие концентрации химических элементов, по сравнению с торфом верхового и переходного типа.

Для функции распределения значений концентрации большинства рассматриваемых химических элементов в торфяных залежах характерна асимметрия, свидетельствующая о том, что максимальное количество наблюдаемых концентраций не соответствует значению среднего арифметического. Следовательно, распределение элементов не подчиняется закону нормального распределения, поэтому наряду с традиционной оценкой средней величины концентрации элемента, нами рассчитаны и медианные значения (табл. 2).

Результаты статистической обработки данных (с применением теста Манна-Уитни) свидетель-

ствуют, что низинные и переходные торфа Бакчарского и Кинзяровского болот характеризуются близкими концентрациями Ti, Ba, Cu, Ni, Cr, Pb и Cd и статистически значимо ($p < 0.05$) отличаются по Ca, Fe, Sr, Mn и Co, концентрации которых выше в торфяной залежи болота Бакчарское. Верховые торфа всех трех исследуемых болот близки по концентрации большинства химических элементов – Fe, Ca, Ti, Co, Pb, Cd, Cr, Ni. Можно отметить более высокие концентрации Mn и Fe ($p < 0.05$) в верховых торфах болота Бакчарское, по сравнению с торфяными залежами болот Кинзяровское и Центральное. Верховые торфа болота Кинзяровское характеризуются самым низким содержанием Ba ($p < 0.05$), а болота Центральное – Mn ($p < 0.05$).

Выделено несколько типов распределения элементов внутри профиля торфяных залежей (рис. 4). Причем, одни элементы (Ca, Fe, Cu) в разных торфяных залежах проявляют разный характер распределения, другие (Ti, Ba, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Mn, Pb), напротив, всегда характеризуются схожей картиной распределения. Для торфяных залежей болот Бакчарское и Кинзяровское характерен резко дифференцированный тип распределения элементов, который выражается в значительном увеличении их концентрации в нижнем слое сложенном низинными торфами (с глубины 150 см и ниже – на болоте Бакчарское и с глубины 190 см – на болоте Кинзяровское). В этой части профиля средняя концентрация эле-

Таблица 2. Статистические характеристики химических элементов в торфяных залежах олиготрофных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири

Элемент	Болото Бакчарское			Болото Кинзяровское			Болото Центральное		
	Верховой торф (n = 10)			Верховой торф (n = 9)			Верховой торф (n = 20)		
	X(n) ± StDev	Me	V, %	X(n) ± StDev	Me	V, %	X(n) ± StDev	Me	V, %
Ca	970 ± 610	1164	63	945 ± 245	1014	26	956 ± 212	992	20
Fe	956 ± 391	926	41	503 ± 177	580	35	540 ± 48.12	574	39
Ti	44.44 ± 10.14	44.22	23	46.39 ± 24.55	43.17	53	62.47 ± 29.25	51.58	47
Sr	10.24 ± 4.11	9.39	40	5.72 ± 1.80	5.40	31	5.77 ± 1.85	6.06	32
Ba	13.31 ± 4.29	15.80	32	8.03 ± 1.79	7.80	22	15.31 ± 6.41	15.81	42
Mn	48.87 ± 41.93	36.26	86	40.45 ± 27.68	28.16	68	23.30 ± 42.51	8.76	182
Cu	0.43 ± 0.29	0.40	69	1.60 ± 0.64	1.61	40	1.47 ± 0.53	1.39	36
Ni	0.31 ± 0.08	0.29	23	0.64 ± 0.29	0.65	45	0.70 ± 0.36	0.65	50
Co	0.73 ± 0.17	0.68	23	0.16 ± 0.03	0.17	19	0.16 ± 0.06	0.18	30
Cr	1.09 ± 0.65	1.03	60	1.51 ± 0.38	1.55	25	0.93 ± 0.40	0.85	43
Pb	1.13 ± 1.63	0.43	144	1.11 ± 1.81	0.54	163	0.96 ± 1.43	0.33	148
Cd	0.09 ± 0.02	0.10	23	0.13 ± 0.05	0.15	38	0.08 ± 0.03	0.08	30
Переходный торф (n = 5)			Переходный торф (n = 4)			Переходный торф (n = 2)			
Ca	2131 ± 1560	1386	73	976 ± 271	897	29	276 ± 86	276	31
Fe	2252 ± 1069	1655	47	614 ± 165	620	27	412 ± 299	412	102
Ti	74.16 ± 27.15	71.42	36	32.52 ± 11.29	35.80	34	197.64 ± 61.03	197.64	31
Sr	23.81 ± 3.43	22.76	14	4.97 ± 1.40	4.96	28	26.31 ± 8.19	26.31	31
Ba	24.49 ± 7.38	28.00	30	6.91 ± 2.83	7.10	41	62.50 ± 17.68	62.50	28
Mn	22.39 ± 5.94	21.38	26	13.43 ± 11.1	9.50	85	2.62 ± 1.52	2.62	58
Cu	0.33 ± 0.14	0.33	40	1.33 ± 0.55	1.11	41	0.92 ± 0.29	0.92	32
Ni	0.55 ± 0.11	0.60	20	0.70 ± 0.24	0.73	33	3.16 ± 0.98	3.16	31
Co	1.15 ± 0.53	1.01	46	0.09 ± 0.07	0.08	78	0.42 ± 0.11	0.42	24
Cr	0.22 ± 0.12	0.27	54	1.14 ± 0.45	1.05	39	2.86 ± 2.31	2.86	81
Pb	0.28 ± 0.09	0.32	29	0.48 ± 0.17	0.52	34	0.50 ± 0.02	0.50	4
Cd	0.13 ± 0.02	0.13	15	0.15 ± 0.03	0.15	20	0.87 ± 0.36	0.87	41
Низинный торф (n = 5)			Низинный торф (n = 14)			Низинный торф (n = 1)			
Ca	10250 ± 5314	10602	52	2866 ± 1640	2370	57	1092	—	—
Fe	9877 ± 5712	10431	58	1757 ± 1451	1255	83	910	—	—
Ti	340.47 ± 213	413.82	63	306.15 ± 90.78	346.36	85	327.60	—	—
Sr	73.67 ± 21.37	67.51	28	24.62 ± 21.52	9.06	88	60.06	—	—
Ba	106.40 ± 52.48	84.00	49	35.49 ± 26.64	10.51	75	136.5	—	—
Mn	72.91 ± 52.88	97.73	73	24.88 ± 13.75	13.28	55	9.10	—	—
Cu	4.26 ± 2.49	5.56	58	5.12 ± 4.66	1.33	91	1.46	—	—
Ni	2.81 ± 1.58	2.74	56	3.18 ± 3.22	0.84	101	4.37	—	—
Co	5.14 ± 1.90	5.64	37	0.78 ± 0.77	0.23	98	2.37	—	—
Cr	3.22 ± 2.18	3.25	68	2.89 ± 1.70	1.55	59	5.10	—	—
Pb	1.79 ± 1.38	1.75	77	0.89 ± 0.61	1.09	69	1.27	—	—
Cd	0.36 ± 0.14	0.25	18	0.23 ± 0.14	0.12	41	1.27	—	—
Подстилающие породы (n = 4)			Подстилающие породы (n = 4)			Подстилающие породы (n = 3)			
Ca	35150 ± 2920	35660	9	29590 ± 5056	28529	17	11549 ± 3278	11549	28
Fe	45773 ± 7107	44470	16	26200 ± 3775	26200	14	1900 ± 558	1933	
Ti	2321 ± 337	2250	15	2271 ± 183	2271	8	2279 ± 484	2279	21
Sr	406 ± 59	406	15	278 ± 36	285	13	262 ± 38.5	262	15
Ba	355 ± 72	360	20	290 ± 21	299	7	871 ± 92	871	11
Mn	897 ± 104	913	12	584 ± 55	612	9	624 ± 14	623	2
Cu	16.5 ± 2.5	16.0	15	83 ± 10.3	80	12	7.9 ± 1.9	7.9	24
Ni	39.3 ± 8.0	36.9	20	47.4 ± 2.2	47.4	5	17.1 ± 9.1	12.0	53
Co	18.8 ± 4.2	19.1	23	9.8 ± 1.9	9.8	19	13.1 ± 2.3	13.2	17
Cr	30.5 ± 22.5	23.0	74	38.1 ± 20.6	35.1	54	22.5 ± 2.4	14.8	16
Pb	17.8 ± 1.9	18.4	11	18.1 ± 3.8	18.1	21	14.8 ± 2.4	14.8	16
Cd	3.3 ± 1.4	3.3	41	5.2 ± 0.4	5.2	8	6.5 ± 0.8	6.5	12

Примечание. (X — среднее содержание элемента, мг/кг, StDev. — стандартное отклонение, Me — медиана, V — коэффициент вариации); “—” — статистические расчеты не проводились.

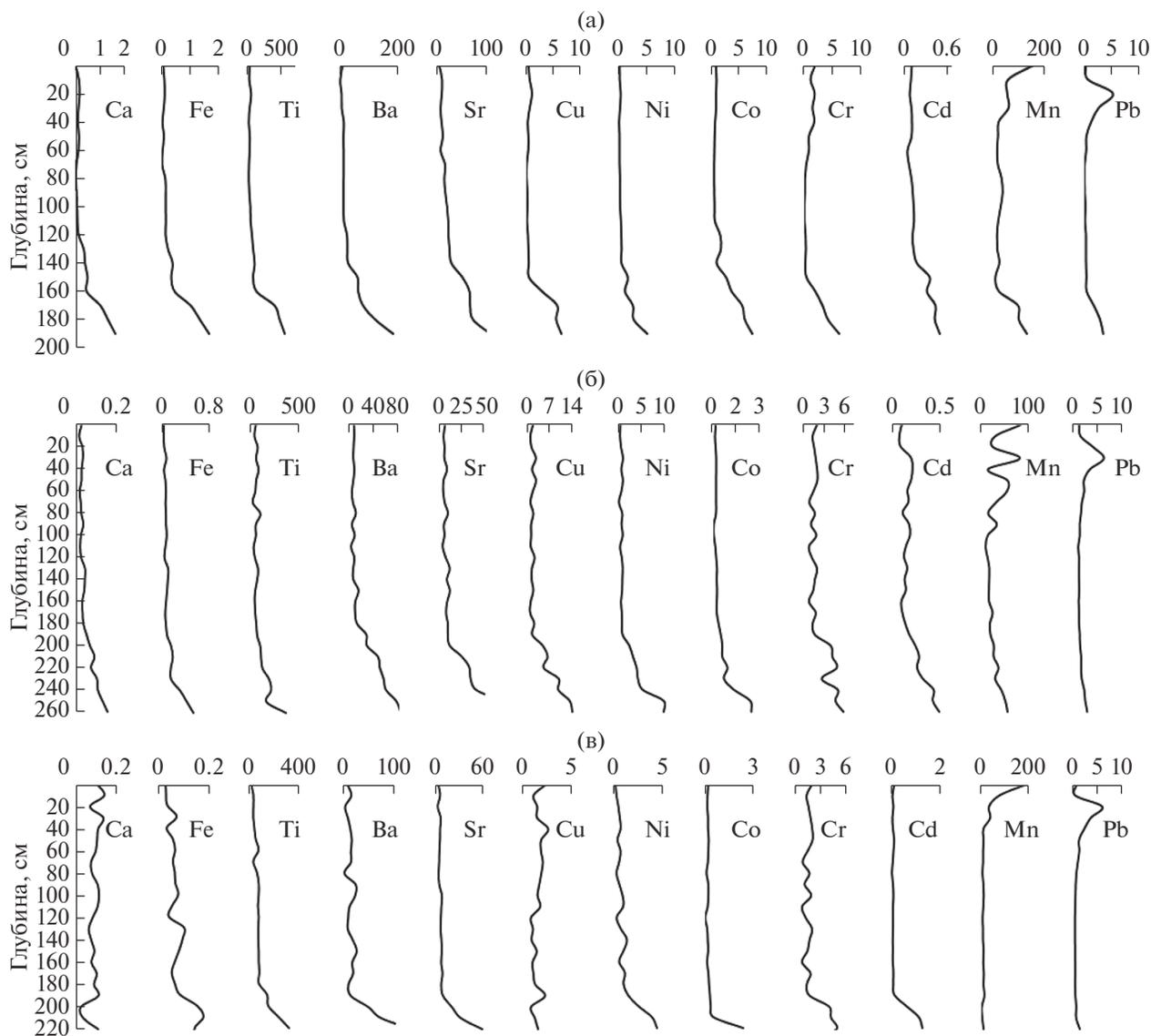


Рис. 4. Распределение химических элементов (мг/кг) в сухом веществе торфа по глубине торфяных залежей болот “Бакcharское” (а), “Кинзыровское” (б) и “Центральное” (в). Содержание Ca и Fe дано в %.

ментов выше (в 2 и более раз) по сравнению с вышележащими слоями торфа (рис. 4а, 4б). Распределение Mn и Pb в обеих торфяных залежах характеризуется резким увеличением концентраций в верхнем слое 0–50 см. При этом в торфяной залежи болота Бакcharское максимум концентрации Pb отмечен в слое 10–20 см, а Mn – в поверхностном слое 0–10 см. В торфяной залежи болота Кинзыровское на фоне общего увеличения концентрации Mn в верхней метровой толще, отмечены резкие его колебания – чередование пиков максимальных и минимальных концентраций. Пик максимальной концентрации Pb приходится на глубину 30–40 см, после чего стабильно уменьшается к придонным слоям.

В торфяной залежи болота Центральное выявлено несколько типов распределения (рис. 4в).

Резко дифференцированный тип характерен для Mn, Pb, их концентрации максимальны в поверхностных слоях и в слое на глубине 40–50 см, ниже по профилю их концентрации резко снижаются и практически не изменяются на протяжении всего вертикального профиля. Титан, Sr, Co, и Cd также характеризуются резко дифференцированным типом распределения, но с отчетливо выраженным повышением концентраций в придонных слоях. Слабо дифференцированы по профилю Ca, Fe, Cu. Для них характерно незначительное варьирование концентраций.

Ассоциации химических элементов

Для определения групп элементов (геохимических ассоциаций), связанных между собой схоже-

Таблица 3. Результаты факторного анализа распределения химических элементов по глубине торфяных залежей

Переменные	Главные факторы									
	1 (76.81%)	2 (14.52%)	3 (3.77%)	1 (77.50%)	2 (13.58%)	3 (4.51%)	1 (58.25%)	2 (13.47%)	3 (10.61%)	4 (6.67%)
	Болото “Бакчарское”			Болото “Кинзяровское”			Болото “Центральное”			
Ca	0.99	–	–	0.99	–	–	0.33	0.83	–	–
Fe	0.99	–	–	0.96	–0.13	–0.20	–	0.70	–0.66	–
Ti	0.99	–	–	0.96	–	–	0.97	–	–0.13	–
Sr	0.93	0.31	–	0.99	–	–	0.96	0.12	–	–
Ba	0.97	–	–	0.98	–	–0.13	0.95	0.14	–	–
Mn	0.43	–0.60	–	–0.24	–0.85	0.29	–0.23	0.20	0.77	–
Cu	0.98	–	–	0.94	–	0.10	–0.10	0.74	0.30	–0.28
Ni	0.98	–	–	0.96	–	0.15	0.98	–	–	–
Co	0.97	–	–	0.98	–	–	0.75	0.38	0.13	–0.23
Cr	0.96	–0.20	–	0.94	–0.17	–0.24	0.92	0.20	–	0.11
Pb	0.41	–0.65	0.53	–0.39	–0.73	0.54	–0.13	–	0.30	0.85
Cd	0.91	–0.17	–	0.96	–0.17	–0.17	0.97	–	0.15	–
A	0.97	0.16	–	0.97	–0.10	–0.17	0.97	–	0.13	–
C/N	–0.41	–0.87	–	–0.47	–0.63	–0.23	–0.81	–	–0.25	0.11
% объясненной дисперсии	95.10			95.60			89.00			

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены ведущие компоненты для каждой переменной; прочерком обозначены нагрузки, не являющиеся статистически значимыми.

стью поведения в профиле торфяных залежей, и выявления некоторых гипотетических (скрытых) факторов, определяющих корреляцию между наблюдаемыми переменными, проведен факторный анализ методом главных компонент (табл. 3). Отметим, что выделяемые ассоциации иногда перекрываются, что скорее относится к преимуществам данного метода, поскольку распределение и содержание элементов может определяться множеством факторов и процессов.

Согласно проведенному факторному анализу торфяные залежи болот Бакчарское и Кинзяровское характеризуются идентичным составом выделенных ассоциаций и количеством факторов, объясняющих 95.10 и 95.60% общей дисперсии, соответственно. Для фактора 1, вносящего наибольший вклад в общую дисперсию, характерна геохимическая ассоциация (Ca–Fe–Ti–Ni–Cu–Co–Cr–Ba–Cd–Sr), в которую вошло большинство исследуемых элементов. Все элементы данной ассоциации коррелируют между собой и с зольностью (r изменяется от 0.70 до 0.95 при $p = 0.00$). Кроме того, все элементы ассоциации объединены схожей картиной профильного распределения (высокие значения их концентраций приурочены к нижней части залежи, сложенной низинным и переходным торфом, а низкие – к верхней части, сложенной верховым торфом).

Фактор 2 в обеих торфяных залежах характеризуется высокой отрицательной нагрузкой на 3 компонента (табл. 3). В случае с торфяной залежью болота Бакчарское данный фактор характеризуется максимальной нагрузкой на отношение

C/N, меньшей – на Pb и Mn. Распределение Mn и Pb в профиле торфяной залежи практически синхронно изменяется с величиной отношения C/N в верхней части профиля, что подкрепляется и наличием корреляционных связей между этими параметрами ($r_{Mn-C/N} = 0.69$, при $p = 0.00$ и $r_{Pb-C/N} = 0.60$, при $p = 0.01$); между Mn и Pb также есть значимая корреляция ($r_{Mn-Pb} = 0.55$ при $p = 0.01$). В случае с торфяной залежью болота Кинзяровское фактор 2 отражает нагрузку на те же компоненты, только в большей степени нагрузка приходится на Mn и Pb и в меньшей на C/N. Корреляционные связи металлов с величиной отношения C/N не обнаружены, как это было отмечено для торфяной залежи болота Бакчарское. Выявлена некоторая схожесть совместного поведения Mn и Pb в торфяном профиле – это подтверждается значимой положительной корреляцией ($r_{Mn-Pb} = 0.58$, при $p = 0.00$). Для фактора 3 проявилась нагрузка только на Pb.

Совершенно иные результаты факторного анализа получены для торфяной залежи болота Центральное (табл. 3). Для этой залежи выделено 4 основных фактора, объясняющих в сумме 89.0% общей дисперсии. Большинство исследованных показателей значимо определяется первым фактором (вклад от общей дисперсии 58.25%). Для него характерна ассоциация элементов Ni–Ti–Cd–Sr–Ba–Cr. Вместе с тем, отмечена высокая отрицательная нагрузка отношения C/N на данный фактор. Вторым фактор объясняет 13.5% дисперсии и отражает высокую нагрузку на ассоциацию Ca–Fe–Cu. Влияние третьего фактора опи-

сывается 10.6% дисперсии. Выявлена высокая нагрузка фактора на Mn. Фактор 4 ассоциируется со Pb, как и в случае с торфяными залежами болот Бакчарское и Кинзяровское.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все три исследованных болота внешне выглядят одинаково, их поверхность в современных условиях имеет сходный растительный покров. Вместе с тем, комплекс полученных нами данных свидетельствует, что торфяные залежи имеют разный возраст, мощность торфяных отложений и характеризуются различными темпами скорости торфонакопления в одни и те же временные интервалы. Следует подчеркнуть, что исследуемые болота имеют разное геоморфологическое положение в ландшафте – водораздел (болото Бакчарское), вторая надпойменная терраса (болото Кинзяровское) и ложбина древнего стока (болото Центральное) и развиваются на разных по литохимическому составу подстилающих породах.

Торфяные залежи болот Бакчарское и Кинзяровское сформировались в соответствии с олиготрофным типом суходольного заболачивания (автохтонный тип) (Караваева, 1982). Причем развитие мощного слоя низинного торфа на болоте Кинзяровское является следствием приуроченности торфяной залежи к террасному типу залегания. В системе сопряженных геохимических ландшафтов такие бодренные массивы характеризуются меньшей степенью геохимической автономности по сравнению с водораздельными, что обуславливает стабильное минеральное питание в течение длительного времени, способствующее развитию торфяной залежи с более мощным слоем торфа низинного типа. Эта особенность отмечена и для ряда других болот Западной Сибири, имеющих террасный тип залегания (Архипов, Бернатонис, 2013). Структура торфяной залежи болота Центральное несет в себе характерные черты, указывающие на аллохтонный тип заболачивания (почвенно-грунтовое заболачивание на легких породах) в результате длительного поверхностного затопления (Караваева, 1982). Особенности литологического состава подстилающих пород, которые представлены песчаными разностями, обеспечивали хороший дренаж для поступающих на поверхность атмосферных осадков и обусловили чрезвычайно низкую скорость торфонакопления на начальном этапе развития болота. По мере дальнейшего увлажнения и уменьшения дренажа торфонакопление ускорилось. В результате сформировалась залежь, сложенная преимущественно верховым торфом, с очень тонкими слоями низинного и переходного торфов в придонной части залежи.

Торфяные залежи болот Бакчарское и Кинзяровское сформировались на тяжелых по механиче-

скому составу породах – карбонатных суглинках и глинах, что обусловило их развитие в условиях более богатого водно-минерального питания и формирование выраженных слоев низинного, переходного и верхового торфа. В отличие от них, формирование торфяной залежи болота Центральное происходило на обедненных по элементному составу песчаных отложениях, что способствовало развитию олиготрофной болотной растительности, не требовательной к богатому минеральному питанию, и образованию залежи, сложенной на 86% верховым торфом.

Отмеченные выше особенности формирования торфяных залежей (геоморфологическое положение, литохимический состав подстилающих пород, водно-минеральное питание), обусловившие в каждом конкретном случае их стратиграфический облик, в полной мере отразились и на вещественном составе торфяного профиля. Так, полученные данные по величине зольности торфов довольно четко отражают строение и особенности водно-минерального питания торфяных залежей, закономерно уменьшаясь от низинных торфов к верховым. Вместе с тем, для каждой торфяной залежи характерны свои пределы изменчивости величины этого показателя. Например, зольность низинных торфов болота Кинзяровское меньше, чем низинных торфов болота Бакчарское. Мы полагаем, что основной причиной является большая мощность слоя низинного торфа на болоте Кинзяровское, что ослабило влияние подстилающих пород на питание торфяной залежи в процессе ее формирования и соответствующим образом отразилось на зольности торфов. Зольность придонных слоев на контакте с подстилающим субстратом в залежи болота Центральное довольно высокая и сопоставима с зольностью низинного торфа на болоте Бакчарское. Однако зольность верхового торфа, из которого практически полностью сложена торфяная залежь болота Центральное, имеет низкие значения. Это является подтверждением преимущественного атмосферного питания болота и наименьшей степени подпитки со стороны минерального дна и прилегающих склонов.

В отличие от большинства геологических объектов, в составе которых преобладает минеральная компонента, при изучении торфов на первый план выступает органическая масса. Величина отношения C/N в торфяных залежах болот Бакчарское и Кинзяровское характеризуется общим трендом: для верхних слоев отмечены более высокие значения C/N, что соответствует омбротрофным условиям и низкому содержанию неорганического вещества в торфе. При этом, в торфяной залежи болота Бакчарское самые высокие значения отношения C/N приурочены к верхнему слою 0–40 см, а на болоте Кинзяровское к слою – 40–80 см. При движении вглубь торфяных залежей значения отношения C/N снижаются, свиде-

тельствую об увеличении степени разложения торфа. Такой характер изменения отношения является довольно типичным для большинства болот олиготрофного типа и объясняется быстрым бициклированием азота и медленными потерями углерода во время разложения торфа в бескислородных условиях (Biestler et al., 2012). Торфяная залежь болота Центральное характеризуется более высокими значениями величины C/N и меньшей их изменчивостью в профиле; ярких пиков, свидетельствующих об интенсивности увеличения или уменьшения процессов разложения в торфяной залежи, не отмечается, за исключением придонных слоев, в которых происходит резкое уменьшение значения C/N. При этом содержание азота по профилю изменяется слабо, увеличиваясь лишь в придонном слое, тогда как углерод варьирует с тенденцией увеличения с глубиной.

В настоящее время все три торфяные залежи получают питание преимущественно с атмосферными осадками. Это прослеживается в близкой концентрации большинства химических элементов в верхних слоях торфяных залежей (табл. 2). Более значимые различия в концентрации химических элементов проявляются при движении вглубь по профилю к переходным торфам и далее — к низинным (табл. 2). В этом плане особенно показательны элементы Ca, Mn, Fe, Sr, Co, концентрации которых в переходных торфах болота Бакчарское в 2–4 раза выше, чем в аналогичных торфах болота Кинзяровское, и почти в 6–9 раз — болота Центральное. Различия между торфяными залежами становятся еще более контрастными при сравнении низинных торфов, где превышение концентрации выше отмеченных элементов становится еще более значительным (от 3 до 11 раз) (табл. 2).

Выявленные нами различия в содержании химических элементов в торфяных залежах согласуются с особенностями состава подстилающих пород и минерализация природных вод, питающих торфяные болота, которые специфичны для левобережья и правобережья Оби (Савичев, 2010; Евсеева и др., 2012). В частности, водно-минеральное питание болота Бакчарское определяется тяжелыми по механическому составу породами — суглинками и глинами повышенной карбонатности (содержание кальция в породах достигает 13% (Нейштадт, 1972)). Специфичность подстилающих пород на левобережье р. Обь предопределила геохимию болотных и подземных вод, обусловив увеличение в них суммарного содержания растворенных солей, и, как следствие, повышенную минерализацию (Савичев, Каменева, 2010). Такие природные условия создают определенный геохимический фон, благоприятный для обогащения болотных экосистем химическими элементами (Архипов и др., 1988, 2000), включающих исследованные болота Бакчарское и Кинзяровское. Так, проведенный нами элементный анализ показал, что содержание Са в подстилаю-

щих грунтах болота Бакчарское колеблется от 3.0 до 3.9%, а болота Кинзяровское от 2.0 до 3.6%, в отличие от подстилающих грунтов болота Центральное, где концентрация Са гораздо ниже — от 0.8 до 1.6% (табл. 2).

К особенностям торфяной залежи болота Бакчарское можно отнести более высокое содержание Fe в торфах, которое определяется, вероятнее всего, его повсеместным распространением в подземных, в том числе болотных, водах, причины сосредоточения которого в них до настоящего времени до конца не ясны. С одной стороны, его высокое содержание в болотных экосистемах может быть обусловлено влиянием крупнейшего в России Бакчарского железорудного месторождения (Архипов и др., 1988) (в руде содержится от 30 до 46% железа), пространственная приуроченность которого территориально совпадает с расположением этого болота. В свете развития другой концепции, источником Fe в болотных водах исследуемого региона являются алюмосиликатные породы. Железо и другие химические элементы при переходе в растворенное состояние попадают в глеевую околонейтральную обстановку с повышенным содержанием органического вещества и благоприятную для их накопления (Иванова и др., 2014). Согласно еще одной теории (Savichev et al., 2020) накопление Fe и ряда других элементов внутри торфяного профиля болот данного района обусловлено существованием двух сорбционных геохимических барьеров: верхнего — окислительно-восстановительного, сульфидного и нижнего — более сложного щелочного, механического. При этом вероятность обнаружения высоких концентраций различных элементов в большей мере характерна для нижнего барьера, охватывающего зону нижней части торфяного профиля и верхнюю часть подстилающего грунта.

Болото Центральное расположено на правобережье р. Обь, где в подстилающих грунтах преобладают отложения пайдугинской свиты и аллювиальные отложения террас, представленные песками и песками с гравием, имеющих более бедный химический состав, по сравнению с суглинками и глинами. В частности, торфяная залежь болота Центральное сформирована под влиянием литологического состава вмещающих рыхлых пород, среди которых преобладают песчаные разности, что соответствующим образом отразилось на водно-минеральном питании торфяной залежи, ее строении и на содержании и распределении химических элементов по глубине торфяного профиля.

Для выявления закономерностей распределения элементов внутри торфяного профиля и выяснения вопросов генезиса залежей болот проведен анализ геохимических данных при помощи факторного анализа.

Для торфяных залежей болот Бакчарское и Кинзяровское факторный анализ показал, что

распределение большинства исследуемых элементов (Ca, Fe, Ti, Ni, Cu, Co, Cr, Ba, Cd, Sr) зависит от фактора 1 (табл. 3). Первый фактор обусловлен высокой корреляционной связью между элементами. Такое факторное решение на наш взгляд может объясняться особенностями подстилающих пород и, связанным с ними химическим составом вод, которые были основными поставщиками элементов для формирующихся торфяных отложений. Иными словами, данный фактор может отражать особенности водно-минерального питания торфяных залежей. Обе торфяные залежи на начальном этапе формировались в условиях богатого минерального питания. По мере роста торфяной залежи вверх связь с подстилающими породами постепенно ослабевала, и происходило постепенное снижение концентрации химических элементов в торфянике. Этим объясняется обнаруженный тренд распределения этих элементов внутри профиля торфяных залежей (рис. 3). С другой стороны, такое распределение химических элементов по глубине торфяной залежи может быть вызвано и влиянием болотной микрофлоры, которая, согласно исследованиям О.Г. Савичева с соавт. (2018), является важным фактором распределения химических элементов в различных внутриболотных экосистемах восточной части Васюганского болота. Вероятность накопления в торфах малорастворимых соединений кальция, железа и ряда редкоземельных элементов исследователи связывают с усилением развития болотной микрофлоры в анаэробных условиях, приводящее к смещению карбонатного равновесия и выпадению малорастворимых соединений кальция. Однако, следует обратить внимание, что данное рассуждение может быть применено лишь для торфяной залежи болота Бакчарское.

Фактор 2 в обеих торфяных залежах характеризуется высокой отрицательной нагрузкой на отношение C/N, Pb и Mn. В случае с торфяной залежью болота Бакчарское максимальная нагрузка фактора приходится на отношение C/N, что может быть интерпретировано как действие диатомеоза, вызванное разложением органики в анаэробных условиях, что также было продемонстрировано и в других исследованиях (Bergkvist, 1987; Derome, Nieminen, 1998; Biester et al., 2012). С этим процессом связано поведение Mn и Pb. Распределение этих элементов практически синхронно изменяется с величиной отношения C/N в верхней части профиля, что подкрепляется и наличием корреляционных связей между этими параметрами ($r_{Mn-C/N} = 0.69$ при $p < 0.001$ и $r_{Pb-C/N} = 0.60$ при $p = 0.01$). Это указывает на то, что распределение Mn и Pb в торфяной залежи болота Бакчарское определяется степенью деструкции органического вещества, и перераспределение элементов в торфяной залежи может зависеть от образования металлоорганических комплексов с

органическим веществом, как это отмечалось ранее для других болот Земного шара (Biester et al., 2012; Vasilevich, 2018).

В случае с торфяной залежью болота Кинзяровское фактор 2 отражает нагрузку на те же компоненты, что и в торфяной залежи болота Бакчарское, только нагрузка в большей степени приходится на Mn и Pb и в меньшей – на C/N. С одной стороны, распределение всех трех компонентов отражает общий убывающий тренд значений с глубиной. С другой стороны, пики концентраций Mn и Pb и отношения C/N находятся на разных глубинах и не совпадают друг с другом, что говорит о том, что за поведение металлов отвечают процессы, не связанные с разложением органического вещества. Не обнаружены и корреляционные связи металлов с величиной отношения C/N, как это было отмечено для болота Бакчарское. Скорее всего, данный фактор указывает на роль окислительно-восстановительных процессов, которые определяют поведение элементов в профиле, их накопление происходит в верхних слоях торфяной залежи, где поддерживаются преимущественно окислительные условия. Поэтому Mn, как элемент наиболее чувствительный к окислительно-восстановительным условиям, характеризуется максимальной нагрузкой на данный фактор. Оксиды Mn могут играть роль естественных сорбентов в кислой среде для ряда тяжелых металлов, в том числе и для Pb (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), что, вероятно, проявилось и в нашем исследовании. Схожесть совместного поведения этих элементов в торфяном профиле подкрепляется положительной корреляцией ($r_{Mn-Pb} = 0.58$ при $p < 0.001$).

Фактор 3 в торфяных залежах болот Бакчарское и Кинзяровское отражает нагрузку только на Pb. Свинец – халькофильный элемент, относится к числу техногенных, его накопление в верхней части торфяных залежей может осуществляться за счет атмосферного переноса, как это было продемонстрировано ранее на примере болот разных регионов Земного шара (Shotyk et al., 1997, 1998; Weiss et al., 2002; Ukonmaanaho et al., 2004; Ferrat et al., 2012 и др.). Можно предположить, что такое обособленное положение в ряду всех исследуемых элементов может говорить о том, что в настоящее время поступление Pb в торфяные залежи контролируется совершенно другими процессами и источниками, возможно, неприродного происхождения.

Результаты факторного анализа для торфяной залежи болота Центральное раскрывают несколько другую картину распределения химических элементов в торфе. В отношении фактора 1 проявились положительные высокие нагрузки на ассоциацию элементов Ni–Ti–Cd–Sr–Ba–Cr, отмечена высокая отрицательная нагрузка отношения C/N на данный фактор. Следует отметить,

что элементы данной ассоциации не коррелируют между собой, что говорит о том, что источники этих элементов разные. Несмотря на их различное геохимическое поведение, их концентрации соответствуют изменению отношения C/N. По мнению Biester et al. (2012) соответствие изменений концентраций элементов изменению отношения C/N в торфяном профиле может указывать на осаждение элементов с атмосферной пылью и это осаждение непостоянно во времени. Например, в более сухие периоды, когда разложение торфа и потери массы высокие, осаждение атмосферной пыли увеличивалось, и наоборот. Принимая во внимание тот факт, что торфяная залежь болота Центральное сформировалась в условиях преимущественно атмосферного питания, данная интерпретация вполне убедительно объясняет обнаруженную нами связь между выявленной ассоциацией элементов и отношением C/N.

Второй фактор отражает высокую нагрузку на ассоциацию Ca—Cu—Fe. Данная ассоциация может индцировать редокс-независимые процессы растворения и мобилизации Ca и Cu, в том числе и за счет поглощения этих элементов растениями (Лукашев и др., 1971; Muller et al., 2008; Biester et al., 2012). Интересным является факт отсутствия корреляций между зольностью торфов и содержанием Ca и Fe, несмотря на то, что эти химические элементы принято относить к основным золообразующим. По нашему мнению, поступление этих элементов в залежь происходило биогенным путем в составе растений-торфообразователей.

Влияние третьего фактора указывает, скорее всего, на противоположное окислительно-восстановительное поведение Fe и Mn, так как их нагрузки на фактор имеют противоположные знаки. Высокая нагрузка фактора на Mn, в основном, объясняет его повышенное содержание в поверхностном слое залежи, т.е. в окислительных условиях. В условиях общей обедненности марганцем подстилающих пород Mn активно мигрирует в восстановительных условиях и обедняет торфяную залежь, накапливаясь в поверхностных слоях (Steinmann and Shotyky, 1997; Gallego et al., 2013), чего не наблюдается для Fe. Как и железо, марганец является важнейшим элементом в геохимических процессах, поскольку его окиси и гидроокиси являются активными сорбентами многих микроэлементов.

Для четвертого фактора выявлена высокая нагрузка только на Pb, подобно двум выше рассмотренным торфяным залежам.

Анализируя полученное факторное решение, а также учитывая выявленные нами особенности формирования торфяных залежей, можно отметить следующие основные моменты. Торфяная залежь болота Бакчарское характеризуется большим содержанием химических элементов (осо-

бенно по основным золообразующим — Ca, Fe, а также Sr, Ba, Co, Cr, Mn), чем торфяные залежи болот Кинзяровское и Центральное. Однако это отличие между ними предопределяется специфической выше отмеченных региональных особенностей территории, к которой приурочено данное болото.

Несмотря на то, что торфяные залежи болот Бакчарское и Кинзяровское отличаются по уровням концентрации химических элементов, их геохимические портреты имеют больше сходств, чем отличий. Стратиграфический облик обеих торфяных залежей характеризуется трехслойным строением, разница состоит лишь в наличии более мощного слоя низинного торфа в торфяной залежи болота Кинзяровское, что обусловлено его геоморфологическим положением в ландшафте. Кроме того, факторный анализ выявил идентичный состав геохимических ассоциаций и количество факторов, объясняющих сходный процент общей дисперсии. По сути, рассматриваемые элементы в этих торфяных залежах можно разделить на 2 группы. Распределение элементов Ca, Fe, Ti, Ni, Cu, Co, Cr, Ba, Cd, Sr в обеих торфяных залежах отражает, по нашему мнению, общую закономерность эндогенного болотообразовательного процесса на тяжелых подстилающих породах — глинах и суглинках, который контролируется водно-минеральным питанием и сопровождается постепенной олиготрофизацией болота по мере его развития. Однако распределение Mn и Pb резко контрастирует с поведением выше рассмотренных элементов и обусловлено, с одной стороны, чувствительностью Mn к окислительно-восстановительным процессам, с другой, диагенетическим преобразованием в результате деструкции органического вещества.

В совершенно иной геохимической обстановке происходило торфонакопление болота Центральное. В результате скудного минерального питания торфяная залежь обладает низкой зольностью, а содержание химических элементов в торфах невысоко. Как следствие этого, в торфяной залежи связи между элементами иные, формируются другие ассоциации. Накопление таких элементов как Ni, Ti, Cd, Sr, Ba, Cr шло параллельно, и за это отвечал один процесс, не связанный с накоплением Ca, Fe и Cu, формирующих отдельную ассоциацию. Последняя является особенностью болота Центрального, в котором на фоне отсутствия дополнительного привноса минеральных компонентов ярко проявился биогенный фактор в накоплении элементов этой ассоциации.

Общей особенностью для всех трех торфяных залежей, независимо от их генезиса, типа строения залежи и геохимических условий, является одна и та же закономерность в поведении свинца. Наблюдается его обособленное положение в ряду всех исследуемых элементов, что способствовало

его выделению в отдельную ассоциацию. Это может говорить о том, что его поступление в торфяные залежи в настоящее время контролируется совершенно другими процессами и источниками, вероятно природного происхождения.

Интересно отметить и гетерогенный характер поведения Fe в исследованных торфяных залежах. В одном случае, он ведет себя как основной золообразующий элемент, активно участвующий в минеральном питании, как это наблюдается на болотах Бакчарское и Кинзяровское. В другом случае, железо проявляет окислительно-восстановительные свойства, за счет чего наблюдаются колебания его концентрации в залежи болота Центральное, а его содержание обусловлено биогенным фактором. Различное геохимическое поведение железа неоднократно отмечалось и в других исследованиях торфяных болот (Лукашев и др., 1971; Steinmann, Shoty, 1997; Weiss et al., 2002; Gallego et al., 2013).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимические портреты торфяных залежей определяются геохимической спецификой района исследований в каждом конкретном случае. Исследуемые торфяные залежи болот, несмотря на их внешнее сходство в растительном покрове, различаются стратиграфическим профилем, имеют разный возраст, сформированы на разных элементах ландшафта и подстилаются различными по составу подстилающими породами. Воздействие этих факторов определило разное строение торфяной залежи исследованных болот (соотношение слоев торфа низинного, переходного и верхового типа), различия в концентрации химических элементов в торфе (на глинистых и суглинистых подстилающих породах, в отличие от песчаных, формируется торф с более высоким содержанием химических элементов), а также оказало дифференцированное влияние на геохимические ассоциации элементов, сформировавшиеся в каждой из залежей.

Факторный анализ позволил выявить в аналитических данных ряд факторов, которые объясняют внутренние, на наш взгляд, объективно существующие закономерности в распределении химических элементов в профиле торфяных залежей. К таким факторам отнесены следующие: эндогенное поступление из подстилающих пород и грунтовых вод (для элементов Ca, Fe, Ti, Ni, Cu, Co, Cr, Ba, Cd, Sr), активность окислительно-восстановительных процессов (Mn, Pb, Fe), редокс-независимые процессы растворения и мобилизации элементов корнями растений (Ca, Cu, Fe), интенсивность разложения торфа (Mn, Pb, отношение C/N), уровень обводненности болота (отношение C/N), экзогенный привнос из атмосферы примесей техногенных веществ в результате человеческой деятельности (Pb).

Результаты нашей работы показали, что учет вышеуказанных факторов необходим для корректной геохимической оценки состояния болотной экосистемы и также при экологическом мониторинге состояния территории в целом. В противном случае, при получении большого разброса значений концентраций элементов есть вероятность или пропустить начавшееся техногенное загрязнение, или, напротив, принять естественный региональный фон за результат техногенного воздействия.

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы № АААА-А17-117013050031-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арбузов С.И., Архипов В.С., Бернатонис В.К., Бобров В.А., Маслов С.Г., Межибор А.М., Прейс Ю.И., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Сысо А.И. (2009) Среднее содержание некоторых элементов-примесей в торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты. *Известия Томского политехнического университета*. **315**(1), 44-48.
- Архипов В.С., Бернатонис В.К. (2013) Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таежной зоны Западной Сибири. *Известия Томского политехнического университета. Гидрогеология*. **323**(1), 173-178.
- Архипов В.С., Бернатонис В.К. (2015) Распределение марганца в торфяных залежах. Томской области *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **326**(7), 27-35.
- Архипов В.С., Бернатонис В.К., Резчиков В.И. (2000) Распределение Fe, Co и Cr в торфяных залежах центральной части Западной Сибири. *Почвоведение*. **12**, 1439-1447.
- Архипов В.С., Резчиков В.И., Смольянинов С.И., Мышова Т.С. (1988) Микроэлементы в торфе месторождения Обь-Иртышского междуречья. *Химия твердого топлива*. **9**, 25-27.
- Веретенникова Е.Э. (2013) Содержание и распределение химических элементов в торфах южнотаежной подзоны Западной Сибири. *География и природные ресурсы*. **2**, 89-95.
- Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л. (1971) Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск: Наука и техника, 353 с.
- ГОСТ 11306-83. Торф. Методы определения зольности (1984). М.: Изд-во стандартов, 6 с.
- Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н. (1999) Эколого-геохимическая оценка торфов юго-востока Западно-Сибирской равнины. *География и природные ресурсы*. **1**, 45-51.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) *Микроэлементы в почвах и растениях*. М.: Мир, 439 с.
- Караваева Н.А. (1982) *Заболачивание и эволюция почв*. М.: Наука, 296 с.
- Кац Н.Я., Кац С.В., Скобеева Н.И. (1977) *Атлас растительных остатков в торфах*. М.: Недра, 376 с.
- Ковалев В.А. (1985) Болотные минерало-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 327 с.
- Курына И.В., Веретенникова Е.Э. (2015) Воздействие климатических изменений на развитие грядово-моча-

- жинного болотного комплекса в голоцене. *Известия РАН. Серия Географическая*. **2**, 74-87.
- Лисс О.Л., Абрамова Л.И., Аветов Н.А., Березина Н.А., Инишева Л.И., Курнишкова Т.В., Слукса З.А., Толпышева Т.Ю., Шведчикова Н.К. (2001) Болотные системы Западной Сибири и их природное значение (под ред. Куваева В.Б.). Тула: Гриф и КО, 584.
- Московченко Д.В. (2006) Биогеохимические особенности верховых болот Западной Сибири. *География и природные ресурсы*. **1**, 63-70.
- Нейштадт М.И. (1972) *Болота Обь-Иртышского междуречья. Природные условия освоения междуречья Обь-Иртыш (Под ред. Рихтера Г.Д.)*. М.: ИГАН, 322-346.
- Пологова Н.Н., Лапшина Е.Д. (2002) Накопление углерода в торфяных залежах Большого Васюганского болота. *Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития*. (Под ред. Кабанова М.В.). Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 174-179.
- Пономарева В.В., Плотникова Т.А. (1975) Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах (минеральных и торфяных). Л.: ЦМП им. Докучаева ВАСХНИЛ, 106 с.
- Савичев О.Г. (2015) Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири. *Известия РАН. Серия Географическая*. **4**, 47-57.
- Савичев О.Г., Каменева О.А. (2010) Пространственно-временные изменения минерализации подземных вод в бассейне средней Оби. *Разведка и охрана недр*. **11**, 67-70.
- Bergkvist B. (1987) Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S. Sweden. *Water Air Soil Pollut.* **33**, 131-154.
- Biester N., Hermanns Y.-M., Martinez Cortizas A. (2012) The influence of organic matter decay on the distribution of major and trace elements in ombrotrophic mires – a case study from the Harz. Mountains *Geochim. Cosmochim. Acta*. **84**, 126-136.
- Blaauw M. (2010) Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences. *Quant. Geochronology*. **5**, 512-518.
- Gallego J. L. R., Ortiz J. E., Sierra C., Torres T., Llamas J.F. (2013) Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000 cal yr BP. *Sci. Total Environ.* **454-455**, 16-29.
- Derome J., Nieminen T.M. (1998) Metal and macronutrient fluxes in heavy-metal polluted Scots pine ecosystems in SW Finland. *Environ. Pollut.* **103**, 219-228.
- Eckstein Y., Savichev O.G., Pasechnik E.Yu. (2015) Two decades of trends in ground water chemical composition in The Great Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia. *Environ. Earth Sci.* **73**, 7329-7341.
- Ferrat M., Weiss D.J., Dong S., Large D.J., Spiro B., Sun Y., Gallagher K. (2012) Lead atmospheric deposition rates and isotopic trends in Asian dust during the last 9.5 kyr recorded in an ombrotrophic peat bog on the eastern Qinghai-Tibetan Plateau. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **82**, 4-22.
- Kuhry P., Vitt D.H. (1996) Fossil carbon/nitrogen ratios as a measure of peat decomposition *Ecology*. **77**, 271-275.
- Mäkilä M., Nieminen T.M., Säävuori H., Loukola-Ruskeeniemi K., Ukonmaanaho L. (2015) Does underlying bedrock affect the geochemistry of drained peatlands? *Geoderma*. **239-240**, 280-292.
- Malmer N., Wallen B. (2004) Input rates, decay losses and accumulation rates of carbon in bogs during the last millennium: internal processes and environmental changes. *Holocene*. **14**, 111-117.
- Mezhibor A., Arbuzov S.I., and Arkhipov V. (2013) Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia). *Energy Explor. Exploit.* **31**(4), 629-644.
- Mezhibor A.M. Arbuzov S.I., and Rikhvanov L.P., (2009) Accumulation and average contents of trace elements in the high-moor peat of Tomsk region (Western Siberia, Russia). *Energy Explor. Exploit.* **27**(6), 401-410.
- Muller J., Kylander M., Martinez-Cortizas A., Wust R. A.J., Weiss D., Blake K., Coles B., Garcia-Sanchez R. (2008) The use of principle component analyses in characterizing trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: Implications to paleoclimate. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**, 449-463.
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. (2012) *R Foundation for Statistical Computing*. Vienna, Austria. URL: <https://www.r-project.org/> (accessed: 01.02.2019)
- Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Edwards R.L., Friedrich M., Grootes P.M., Guilderson T.P., Hajdas I., Hatté C., Heaton T.J., Hflidason H., Hogg A.G., Hughen K.A., Kaiser K.F., Kromer B., Manning S.W., Niu M., Reimer R.W., Richards D.A., Scott E. M., Southon J.R., Turney C.S.M., van der Plicht J. (2013) Intcal13 and Marine13 Radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years calBP. *Radiocarbon*. **55**(3), 1869-1887.
- Shotyk W., Cheburkin, A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., and Kramers, J.D. (1997) Lead in three peat bog profiles, Jura mountains, Switzerland: enrichment factors, isotopic composition, and chronology of atmospheric deposition *Water Air Soil Pollut.* **100**, 297-310.
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J.D., Reese S., Van der Knaap W.O. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*. **281**, 1635-1640.
- Steinmann P. Shotyk W. (1997) Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chem. Geology*. **138**, 25-53.
- Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. (2015) Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage. *Ap. Geochem.* **53**, 53-70.
- Ukonmaanaho L., Nieminen T.M., Rausch N., Shotyk W. (2004) Heavy metal and arsenic profiles in ombrogenous peat cores from four differently loaded areas in Finland. *Water Air Soil Pollut.* **158**, 277-294.
- Vasilevich R.S. (2018) Major and trace element compositions of hummocky frozen peatlands in the forest-tundras of north-eastern European Russia. *Geochem. Int.* **56**(12), 1158-1172.
- Veretennikova E.E. (2015) Lead in the natural peat cores of ridge-hollow complex in the taiga zone of West Siberia. *Ecol. Eng.* **80**, 100-107.
- Weiss D., Shotyk W., Boyle E.A., Kramers J.D., Appleby P.G., Cheburkin A.K. (2002) Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs. *Sci. Tot. Environ.* **292**(1-2), 7-18.