

Том 68, Номер 7

ISSN 0016-7525  
Июль 2023



# ГЕОХИМИЯ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал публикует оригинальные работы по всем разделам геохимии, космохимии, термодинамики природных процессов, геохимии органического вещества, геохимии океана и экологии.



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 68, номер 7, 2023

---

---

Мегакристы полевых шпатов как источник информации о коровой контаминации базальтового расплава <i>Е. И. Демонтерова, А. В. Иванов, С. В. Палесский, В. Ф. Посохов, Н. С. Карманов, Л. А. Пельгунова</i>	651
Метод ступенчатого растворения в изучении изотопной хемотратиграфии и геохронологии рифейских карбонатных пород Байкитского поднятия <i>И. М. Горохов, И. М. Васильева, А. Б. Кузнецов, Н. Г. Ризванова, Г. В. Константинова</i>	669
К вопросу образования диастеранов в нефти и органическом веществе пород <i>А. А. Юсупова, М. В. Гируц, А. В. Васильева, Д. С. Вылекжанина, Г. Н. Гордадзе</i>	687
Реализация нефтегазогенерационного потенциала глубоких материнских свит Западно-Сибирского бассейна на примере скважины Тюменская СГ-6 <i>Ю. И. Галушкин</i>	695
Тяжелые металлы и органический углерод в донных осадках мелководных бухт залива Петра Великого <i>А. А. Рюмина, П. Я. Тищенко, Е. М. Шкирникова</i>	709
Содалит: спектроскопические и термохимические исследования <i>Ю. Д. Гриценко, Е. Н. Ерёмкина, М. Ф. Вигасина, С. В. Вяткин, Л. П. Огородова, В. В. Мальцев, Л. В. Мельчакова</i>	720
Микроволновая пробоподготовка геологических образцов в UltraWAVE для определения элементов платиновой группы и рения изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием <i>С. В. Палесский, И. В. Николаева, О. А. Козьменко</i>	730
Моделирование и прогноз состояния природных сред в зоне воздействия медно-никелевого комбината: сбалансированная модель трансформации атмосферных выпадений на водосборе и в озере <i>А. В. Соколов, Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина, Ю. Г. Тацкий</i>	737
Двадцать третья международная конференция “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле” <i>А. В. Жариков, Е. В. Кронрод, В. А. Минаев</i>	750

---

---



## МЕГАКРИСТЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О КОРОВОЙ КОНТАМИНАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА

© 2023 г. Е. И. Демонтерова<sup>а</sup>, \*, А. В. Иванов<sup>а</sup>, \*\*, С. В. Палесский<sup>б</sup>, В. Ф. Посохов<sup>с</sup>,  
Н. С. Карманов<sup>б</sup>, Л. А. Пельгунова<sup>д</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

<sup>б</sup>ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
проспект академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>ФГБУН Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, ул. Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ, 670047 Россия

<sup>д</sup>Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский проспект, 33, Москва, 117198 Россия

\*e-mail: dem@crust.irk.ru

\*\*e-mail: aivanov@crust.irk.ru

Поступила в редакцию 19.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

В представленной статье обсуждаются данные об элементном составе и изотопных отношениях  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в мегакристах полевого шпата и вмещающих их лавах, туфах и шлаках трех вулканических полей Байкальской рифтовой системы – Ия-Удинского, Витимского и Хамар-Дабанского, расположенных в пределах раннедокембрийского, рифейского и палеозойского блоков коры, соответственно. Вмещающие мегакристы породы Ия-Удинского и Хамар-Дабанского полей по химическому составу относятся к трахибазальтам, а Витимского – к базанитам. По составу мегакристы формируют три группы минералов – плагиоклаз из лав Ия-Удинского поля, анортоклаз из лав, туфов и шлаков Хамар-Дабанского и Витимского полей, и санидин Витимского поля. Геохимические и изотопные данные предполагают, что мегакристы кристаллизовались в вулканических очагах на разных глубинных уровнях: анортоклаз – из наиболее примитивных магм с мантийными изотопными характеристиками на подкоровом уровне, плагиоклаз – в глубоких коровых очагах при взаимодействии мантийных магм с коровым веществом, а санидин захвачен из пород верхней коры.

**Ключевые слова:** полевые шпаты, мегакристы, базальты, Байкальский рифт

**DOI:** 10.31857/S0016752523070026, **EDN:** TJMXXR

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее частыми включениями в магматических породах разных геологических обстановок являются мегакристы полевых шпатов (при этом термин “мегакристы” не несет априорной генетической интерпретации, обозначая лишь размер). Генетические модели условий образования мегакристов – являются ли они фенокристами (кристаллизовались из той же магмы, что ее выносит), ксенокристами (чужеродны магме) или антикристами (кристаллизовались из другой магмы, которая их выносит, но связаны с этой магмой в едином магматическом процессе) – вызывают споры. Вулканические породы кайнозойского возраста Байкальской рифтовой системы и сопредельной территории Монголии не являются исключением, где мегакристы полевых шпатов встречаются на всех вулканических полях базальтового состава. Однако мегакристы полевых шпатов встречаются не повсеместно, а только в некоторых лавовых потоках, туфах и шлаках вулкани-

ческих построек, а для их генезиса предлагаются различные модели (Волянюк и др., 1978; Рассказов, 1985; Ащепков, 1991; Литасов, Мальковец, 1998; Ashchepkov et al., 2011; Perepelov et al., 2020).

Условия кристаллизации мегакристов и их связь с выносящими расплавами до сих пор вызывают споры. Существует два основных предположения. Одна часть исследователей предполагает, что полевошпатовые включения могут быть производными выносящей их магмы (Guo et al., 1992; Lundstrom et al., 2005; Higgins, Chandrasekharan, 2007). Другая часть исследователей считает, что полевошпатовые включения являются ксеногенными и генетически не связаны с выносящими их расплавами (Perini, 2000; Akinin et al., 2005; Ashchepkov et al., 2011). Сравнительно недавно появились представления о антикристах – кристаллизации минералов в глубинном магматическом очаге из не той порции магмы, которая его выносит на поверхность, при том что такой кристалл имеет генетическую связь с магматической



Рис. 1. Схема расположения вулканических полей относительно Байкальской рифтовой системы. Звездочками обозначены объекты исследования.

системой в целом (Hildreth, 2001). В нашей работе мы представляем элементный и изотопный ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) состав мегакристов полевых шпатов из позднекайнозойских лавовых потоков, туфов и шлаков Ия-Удинского, Витимского и Хамар-Дабанского вулканических полей Байкальского рифта (рис. 1), исследуя которые, мы обосновываем обобщенную модель кристаллизации мегакристов в вулканических очагах как из примитивной магмы, так и при ее взаимодействии с различными по своему химическому и изотопному составу породами коры.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Хамар-Дабанское вулканическое поле*

Хамар-Дабанское вулканическое поле расположено на вершинных поверхностях одноименного хребта в южной части Байкальского рифта, на южной оконечности оз. Байкал (рис. 1). Вулканы и лавовые потоки расположены среди раннепалеозойских магматических и метаморфических пород Хамар-Дабанского террейна (Беличенко и др., 1994). Мегакристы К-На щелочных полевых шпатов широко распространены в отдельных лавовых потоках, туфах и шлаках, датированных в интервале 16.9–12.6 млн лет, расположенных в верховьях р. Тумусун и р. Усун (Ivanov et al., 2015). Мегакристы полевых шпатов отобраны в нескольких потоках и туфах влк. Тумусун. Вершинная часть влк. Тумусун сложена пирокластической

пачкой, прорванной дайками. Непосредственно вершина горы является нечком, содержащим большое количество лерцолитовых нодулей (Ашепков, 1991; Ionov et al., 1995). Суммарная мощность лавовой толщи влк. Тумусун порядка 500 м. Включения полевых шпатов встречаются на разных уровнях лавовой постройки и представлены прозрачными кристаллами с выраженной спайностью и оплавленными краями. Размер их варьирует от 0.5 до нескольких см (рис. 2а, 2б, рис. 3). В туфовом горизонте, слагающем непосредственно вершинную часть вулкана, включения достигают 10 см. Туфы имеют малую прочность и при их разрушении многочисленные мегакристы полевого шпата оказываются рассыпанными по поверхности у подножья этого горизонта. По химическому составу, породы, вмещающие мегакристы полевого шпата, являются трахибазальтами.

### *Ия-Удинское вулканическое поле*

Позднекайнозойские вулканические потоки Ия-Удинского междуречья залегают на фундаменте Сибирского кратона в пределах Бирюсинского блока (рис. 1), который сложен метаморфическими и магматическими породами раннепротерозойского–архейского возраста, хотя в его пределах встречаются и более молодые (рифейские и раннепалеозойские) интрузивные образования (Туркина и др., 2006; Дмитриева, Ножкин, 2012; Донская и др., 2014). Фрагменты вулканических потоков, в виде останцов, разбросаны на об-



Рис. 2. Мегакристы полевых шпатов из лав влк. Тумусун (а, б) Хамар-Дабанского, Ия-Удинского вулканических полей (в, г) и шлаков влк. Кандидушка Витимского вулканического поля (д, е).

ширной территории площадью  $\sim 2000$  км<sup>2</sup> (Бураков, Федоров, 1954). Мегакристы полевых шпатов отобраны в нижней части лавовой постройки, расположенной между рек Хадомы и Хоропка (правые притоки р. Уда), имеющей возраст 4.3 млн лет (Demonte et al., 2017). Размер мегакристов до 3 см (рис. 2в, 2г). По химическому составу, породы, вмещающие мегакристы полевого шпата, являются трахибазальтами.

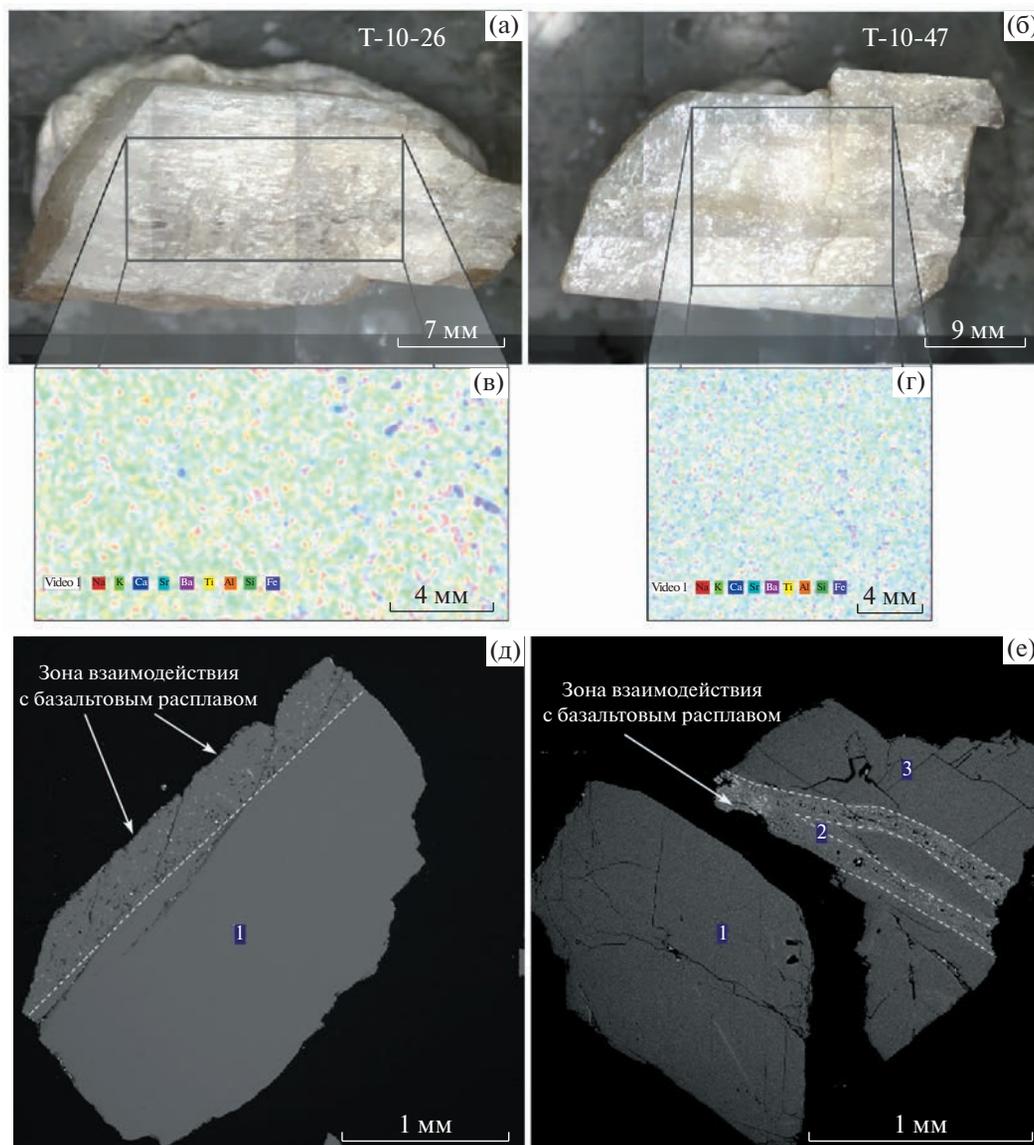
#### *Витимское вулканическое поле*

Витимское вулканическое поле расположено в стороне от осевой части Байкальского рифта, на восток от оз. Байкал. Под Витимским полем предполагается наличие Амалатского блока рифейского возраста, окруженного породами Икатского террейна раннепалеозойского возраста (Беличенко и др., 2006). Включения полевых шпатов встречаются в миоценовых пикробазальтах и четвертичных базальтах (Ащепков, 1991; Литасов, Мальковец, 1998). Нами изучены полевые шпаты из шлаков четвертичного влк. Кандидушка (рис. 2д, 2е) — од-

ного из двадцати вулканических конусов Витимского поля (Киселев и др., 1979). Вулкан представлен кольцевым валом диаметром  $\sim 500$  м, вскрытым дорожным карьером. Шлаковый конус возвышается над связанным с ним лавовым потоком, который датирован К-Аг методом в 1.5 млн лет (Ащепков и др., 2003). По химическому составу, шлаки и ассоциирующий с ними лавовый поток имеет базанитовый состав.

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перед исследованием элементного и изотопного состава, часть кристаллов изучалась с помощью микрорентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре M4 Tornado (Bruker) в Институте проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва), позволяющего картировать площадь со сторонами в первые сантиметры. Материал трубки (анода) — родий (Rh), режимы измерений: напряжение 600 В, сила тока 50 мкА, вакуум 20 мБар. В результате картирования видно,



**Рис. 3.** (а, б) Фото двух образцов мегакристов полевых шпатов из лавовых потоков влк. Тумусун (Хамар-Дабанское вулканическое поле). (в, г) Карты распределения минералообразующих элементов (Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, Fe) для этих двух образцов. Элементы указаны в квадрате под картой. Карты построены с помощью микрорентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре M4 Tornado (Bruker). (д, е) Фото полевых шпатов в обратнорассеянных электронах получены на растровом электронном микроскопе.

что зональность или крупные неоднородности в мегакристаллах отсутствуют (рис. 3а–3г). Другая часть кристаллов анализировалась на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оборудованном системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Aztec Energy X (Oxford Instruments Nanoanalysis) в ЦКП “Многоэлементных и изотопных исследований” Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного зонда 1.4 нА и живом времени набора спектров 20 с. Исследования мегакристов с помощью электронного микроско-

па также не выявило зональности (рис. 3д, 3е). Однако по трещинам и краям кристаллов видны зоны плавления с образованием пироксена размером несколько микрон.

Перед проведением дальнейших аналитических исследований, полевошпатовые мегакристы дробили и очищали вручную под бинокулярным микроскопом от примесей вулканической породы, а также удаляли оплавленные прожилки и края. Часть кристалла истирали для изотопных исследований, а элементные анализы выполняли локальными методами по фрагментам кристаллов, залитым в шашку из эпоксидной смолы. Все аналитические данные представлены в табл. 1, 2, 3 и 4.

**Таблица 1.** Представительные химические составы мегакристов полевых шпатов из Хамар-Дабанского, Ия-Удинского и Витимского вулканических полей

Компо- ненты	Хамар-Дабанское вулканическое поле, влк. Тумусун							Ия-Удинское вулканическое поле	
	T-10-23/3a	T-10-26/2	T-10-47/2	T-10-50/3	T-10-73/1	T-10-85/3	T-10-97/12	IU-10-8VI	IU-10-8V
FeO	0.13	0.12	0.13	0.13	0.16	0.12	0.11	0.19	0.18
Na <sub>2</sub> O	7.05	8.31	8.61	8.49	8.23	7.81	8.89	8.32	8.19
SiO <sub>2</sub>	66.9	63.7	67.0	66.2	63.8	64.3	67.4	62.0	61.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.0	21.5	19.9	20.3	21.3	20.5	19.8	23.7	23.3
CaO	1.2	2.2	0.7	0.8	2.2	1.3	0.4	4.6	4.6
K <sub>2</sub> O	3.2	3.0	4.0	4.2	3.0	4.4	4.2	1.1	1.1
BaO	н.п.о.	0.35	н.п.о.	0.09	0.32	0.26	н.п.о.	0.12	0.15
SrO	0.05	0.63	0.11	0.36	0.63	0.85	н.п.о.	0.29	0.44
Total	99.5	99.8	100.4	100.5	99.6	99.6	100.9	100.3	99.4
An	7	11	3	4	11	6	2	22	22
Or	21	17	23	24	17	25	23	6	6
Ab	72	72	74	72	72	68	75	72	72
Ca	8576	15509	5060	5896	15652	9220	3159	33019	32518
Ti	64	134	131	71	218	144	19	221	232
Rb	12	14	42	12	32	26	17	1.7	2.4
Sr	1650	6884	2228	1938	8393	7862	308	6077	8265
Y	0.05	0.15	0.08	0.03	0.17	0.14	0.06	0.20	0.32
Zr	0.21	0.09	0.56	0.08	0.82	0.73	0.05	0.62	2.4
Nb	0.02	0.02	0.19	0.005	0.13	0.13	0.02	0.04	0.13
Cs	0.002	0.004	0.07	0.004	0.02	0.01	0.01	0.02	0.09
Ba	608	4083	985	707	3856	3249	257	2717	4042
La	2.48	9.84	0.90	0.85	9.76	3.11	1.03	13.58	18.35
Ce	2.84	10	1.13	0.92	11	3.38	0.95	20	28
Pr	0.15	0.64	0.08	0.06	0.72	0.21	0.04	1.72	2.27
Nd	0.36	1.48	0.20	0.12	1.85	0.53	0.10	5.30	6.63
Sm	0.03	0.10	0.03	0.02	0.14	0.04	0.01	0.40	0.50
Eu	1.12	1.90	0.55	0.41	3.43	1.42	0.41	1.55	2.07
Tb	0.002	0.002	0.002	0.001	0.01	0.003	н.п.о.	0.01	0.01
Dy	0.02	0.02	0.01	0.002	0.01	0.01	н.п.о.	0.05	0.06
Ho	0.002	0.002	0.002	0.001	0.004	0.001	н.п.о.	0.005	0.01
Er	н.п.о.	0.01	0.002	0.001	0.01	0.001	н.п.о.	0.00	0.02
Tm	н.п.о.	н.п.о.	0.002	0.001	н.п.о.	0.001	н.п.о.	0.002	0.005
Yb	0.002	0.01	0.01	0.001	0.01	0.003	н.п.о.	0.01	0.02
Lu	0.002	0.002	0.002	н.п.о.	0.004	0.001	н.п.о.	0.002	0.003
Hf	0.03	0.04	0.05	0.02	0.08	0.06	0.02	0.14	0.08
Ta	0.07	0.15	0.14	0.07	0.20	0.14	0.05	0.05	0.08
Pb	3.0	5.4	3.5	1.47	6.1	2.6	1.85	8.3	10.5
Th	0.01	0.002	0.02	0.002	0.01	0.01	0.001	0.04	0.01
U	0.004	0.002	0.019	0.001	0.021	0.005	0.002	0.005	0.01

Таблица 1. Окончание

Компо- ненты	Ия-Удинское вулканическое поле			Витимское вулканическое поле, влк. Кандидушка				
	IУ-10-IV	IУ-10-8II	IУ-10-8I	Канд1	Канд2	Канд3	Канд4	Канд5
FeO	0.22	0.23	0.20	0.12	0.13	0.12	н.п.о.	0.12
Na <sub>2</sub> O	7.19	6.54	8.46	8.02	8.06	8.20	2.40	8.02
SiO <sub>2</sub>	59.4	60.9	62.3	67.1	66.2	66.0	64.9	67.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	24.6	23.3	20.5	20.2	20.4	18.8	20.5
CaO	6.8	5.5	4.4	1.2	1.0	1.0	0.1	1.2
K <sub>2</sub> O	0.6	1.0	1.3	4.0	4.5	4.4	13.2	4.0
BaO	н.п.о.	0.07	0.17	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.15	н.п.о.
SrO	0.34	0.39	0.22	0.05	0.20	0.16	н.п.о.	0.05
Total	100.0	99.3	100.4	101.0	100.2	100.2	99.5	101.0
An	33	30	21	6	5	5	0	6
Or	4	6	7	23	26	25	78	27
Ab	63	64	72	71	70	70	22	68
Ca	48670	39451	31232	8219	7040	7218	393	8219
Ti	598	339	243	164	225	185	11	225
Rb	4.5	2.0	2.7	3.4	6.2	7.2	38	3.7
Sr	6706	6577	4596	766	1819	2054	104	1047
Y	0.60	0.31	0.52	0.01	0.13	0.01	0.02	0.01
Zr	6.0	2.0	3.6	0.04	0.79	0.07	0.88	н.п.о.
Nb	0.80	0.23	0.30	0.01	0.24	0.09	0.08	0.004
Cs	0.37	0.02	0.08	0.002	0.05	0.01	0.09	0.002
Ba	1068	1764	2711	68	176	195	264	140
La	5.29	8.49	11.85	0.31	0.78	0.49	0.03	0.25
Ce	10	14	18	0.41	1.1	0.66	0.06	0.33
Pr	1.02	1.17	1.72	0.03	0.13	0.05	0.00	0.02
Nd	3.81	3.72	4.62	0.09	0.39	0.16	0.01	0.10
Sm	0.42	0.42	0.41	0.02	0.07	0.03	0.01	0.02
Eu	0.85	1.09	1.36	0.20	0.32	0.37	0.13	0.21
Tb	0.03	0.02	0.02	н.п.о.	0.01	н.п.о.	0.0005	н.п.о.
Dy	0.12	0.09	0.15	0.002	0.12	н.п.о.	0.003	н.п.о.
Ho	0.03	0.01	0.02	0.002	0.01	н.п.о.	0.001	н.п.о.
Er	0.07	0.03	0.07	0.002	0.03	0.002	0.002	н.п.о.
Tm	0.01	0.004	0.01	0.002	0.002	н.п.о.	0.0005	н.п.о.
Yb	0.05	0.02	0.05	н.п.о.	0.02	0.002	0.001	н.п.о.
Lu	0.01	0.01	0.01	н.п.о.	0.002	н.п.о.	0.0005	н.п.о.
Hf	0.20	0.07	0.10	0.01	0.04	0.02	0.03	0.01
Ta	0.04	0.03	0.07	0.02	0.03	0.03	0.05	0.03
Pb	4.9	5.1	9.2	1.26	4.3	2.0	11.9	0.69
Th	0.23	0.12	0.15	0.01	0.22	0.01	0.003	н.п.о.
U	0.05	0.02	0.05	0.002	0.03	н.п.о.	0.001	н.п.о.

Примечания. н.п.о. — ниже порога обнаружения. Оксиды приведены в мас. %, концентрации микроэлементов — в мкг/г, минералы состава полевых шпатов выражены в мольных долях в %.

**Таблица 2.** Химический состав несущих мегакристы базальтов с Хамар-Дабанского, Ия-Удинского и Витимского вулканических полей

Компоненты	Вулканические поля						
	Хамар-Дабанское, влк. Тумусун					Витимское, влк. Кандидушка	Ия- Удинское
	T-10-26	T-10-28	T-10-47	T-10-85	T-10-97	КН-23	ИУ-10-8
SiO <sub>2</sub>	46.2	46.36	45.02	46.83	48.03	44.14	50.66
TiO <sub>2</sub>	2.26	2.05	2.56	2.71	2.37	2.38	1.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.3	14.64	14.74	16.02	14.78	13.20	16.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.55	3.60	2.42	2.24	1.82	2.98	1.67
FeO	8.62	7.18	9.7	9.52	9.34	11.25	7.58
MnO	0.172	0.169	0.164	0.161	0.16	0.09	0.13
MgO	8.62	10.2	9.29	7.08	8.24	8.49	6.36
CaO	8.81	8.84	8.48	8.36	8.77	9.14	7.01
Na <sub>2</sub> O	3.83	3.76	3.82	3.71	3.35	4.20	4.03
K <sub>2</sub> O	1.99	1.76	1.92	2.01	1.47	2.68	2.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.59	0.52	0.58	0.63	0.42	0.75	0.73
ппп	1.06	0.93	1.12	0.84	1.41	0.93	1.23
Total	99.97	100.01	99.81	100.11	100.15	100.23	99.70
FeO*	10.9	10.4	11.9	11.5	10.9	13.9	9.1
Mg#	64.5	61.4	65.3	65.5	66.2	65.0	65.8
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5.82	5.52	5.74	5.72	4.82	6.88	6.20

Примечания. Оксиды приведены в мас. %. Данные для влк. Кандидушка взяты из работы (Litasov, Taniguchi, 2002). Значения Mg# и FeO\* рассчитаны следующим образом:  $FeO^* = Fe_2O_3 \times 0.89 + FeO$ ;  $Mg\# = MgO/24.305 / (FeO^*/55.845 + MgO/24.305) \times 100$ .

**Таблица 3.** Состав минералов, используемых для модели фракционной кристаллизации

Минерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<i>An</i>	65.50	—	21.00	—	—	—	1.00	8.25	4.25
<i>Prx</i>	48.78	1.71	10.11	7.05	—	15.01	14.86	1.08	—
<i>TiMt</i>	—	14.5	5.00	58.0	20.0	2.50	—	—	—
<i>Ol</i> (Fo-0.88)	40.00	—	—	7.50	—	52.50	—	—	—

Примечания. Оксиды приведены в мас. %. *An* – анортотлаз; *Prx* – пироксен; *TiMt* – *Ti*-магнетит; *Ol* – оливин.

Определения концентраций главных элементов в мегакристах полевых шпатов выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX-Micro (Cameca) в ЦКП “Многоэлементных и изотопных исследований” Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Режимы измерения  $U_0 = 20$  кВ,  $I = 40$  нА,  $t = 10$  с (аналитик Хмельникова О.С.).

Концентрации микроэлементов в полевых шпатах определены там же методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерным проботбором (ЛА-ИСП-МС). Для абляции использован твердотельный Nd:YAG лазер UP-213 (New Wave Research) с длиной волны 213 нм. Измерения выполнены на ИСП-МС ELEMENT

(Thermo Scientific). В качестве несущего газа в ячейке при абляции использовали гелий, который перед попаданием в плазму смешивался с аргоном в соотношении 1 : 4. Перед каждой серией измерений поток газа настраивали таким образом, чтобы получить максимальную интенсивность аналитического сигнала определяемых элементов. Во всех измерениях использовали максимальную частоту импульса лазера – 20 Гц. Предел обнаружения элементов оценивали по вариации сигнала пробоподающего газа. В случае возможных молекулярных наложений на анализируемую массу использовали высокое разрешение масс-спектрометра. В случае присутствия нескольких подходящих изотопов анализируемого элемента, в

**Таблица 4.** Изотопные составы ( $\delta^{18}\text{O}\%$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) несущих мегакристы базальтов и самих мегакристов с Хамар-Дабанского, Ия-Удинского и Витимского вулканических полей

Проба	Порода/минерал	$\delta^{18}\text{O}\%$ V-SMOW	SiO <sub>2</sub>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma$
ИУ-10-8	Базальт (основная масса)	7.1	50.66	0.705010 $\pm$ 10
КН-23	Базальт (основная масса)	6.2	44.14	0.704228*
Т-10-26	Базальт (основная масса)	7.1	46.20	0.704024 $\pm$ 12
Т-10-28	Базальт (основная масса)	6.7	46.36	0.704180 $\pm$ 10
Т-10-47	Базальт (основная масса)	6.0	45.02	0.703873 $\pm$ 11
Т-10-85	Базальт (основная масса)	6.5	46.83	0.703890 $\pm$ 10
Т-10-85/1	Оливиновые фенокристы из базальта	5.8	46.83	0.70389**
Т-10-97	Базальт (основная масса)	7.0	48.03	0.704430 $\pm$ 12
Т-10-97/1	Оливиновые фенокристы из базальта	5.8	48.03	0.70443**
Т-10-23/3а	Анортоклаз	7.4	46.20	0.704000 $\pm$ 12
Т-10-26/2	Анортоклаз	7.0	46.20	0.704035 $\pm$ 12
Т-10-47/2	Анортоклаз	7.6	45.02	0.703837 $\pm$ 13
Т-10-50/3	Анортоклаз	7.5	45.02	0.703853 $\pm$ 16
Т-10-73/1	Анортоклаз	7.4	45.02	0.704175 $\pm$ 13
Т-10-85/3	Анортоклаз	6.9	46.83	0.703938 $\pm$ 12
Т-10-97/12	Анортоклаз	7.2	48.03	0.704043 $\pm$ 15
ИУ-10-8VI	Плагиоклаз	8.6	50.66	0.705208 $\pm$ 14
ИУ-10-8VI	Плагиоклаз	8.9	50.66	0.705286 $\pm$ 13
ИУ-10-8IV	Плагиоклаз	8.7	50.66	0.705300 $\pm$ 12
ИУ-10-8II	Плагиоклаз	8.8	50.66	0.705103 $\pm$ 10
ИУ-10-8I	Плагиоклаз	8.7	50.66	0.705045 $\pm$ 14
Канд-1	Анортоклаз	7.5	44.14	0.704000 $\pm$ 12
Канд-2	Анортоклаз	6.8	44.14	0.704008 $\pm$ 16
Канд-3	Анортоклаз	7.0	44.14	0.704228 $\pm$ 13
Канд-4	Санидин	9.7	44.14	0.711605 $\pm$ 14
Канд-5	Анортоклаз	6.9	44.14	0.703999 $\pm$ 13

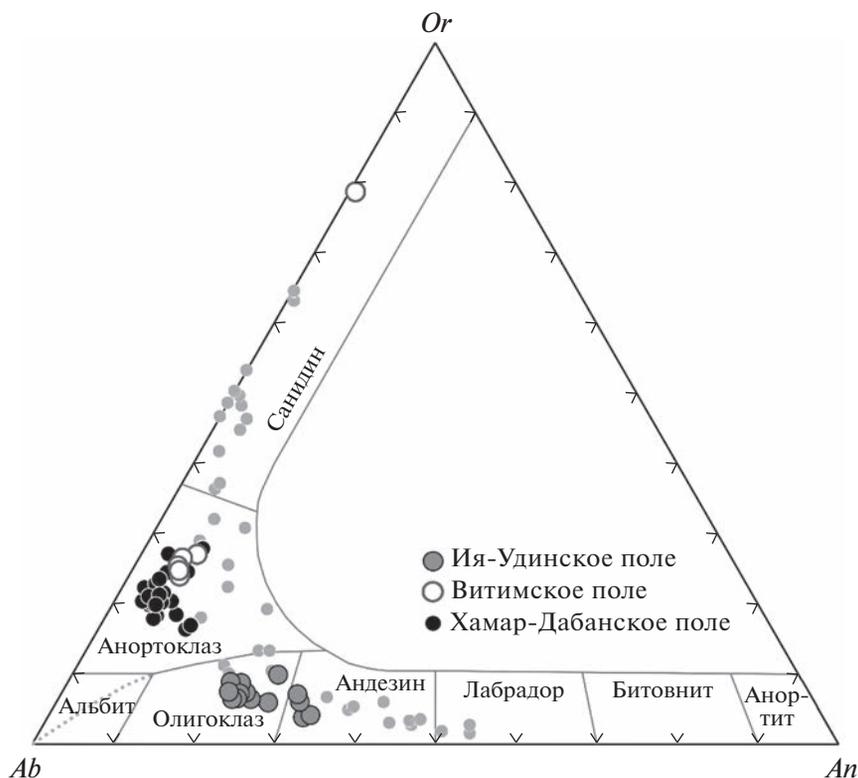
\* Данные для влк. Кандидушка взяты из работы (Litasov, Taniguchi, 2002); \*\* Принято значение для вмещающего базальта.

расчетах использовали усредненные данные по нескольким изотопам, что увеличивало число параллельных определений и снижало погрешность анализа. Расчет концентраций элементов в образцах выполняли по внешней градуировке с использованием стеклянного стандарта NIST-612. Полученные данные с помощью лазерной абляции откалиброваны по известной концентрации кальция, полученной при микрозондовом анализе.

Изотопные отношения Sr измеряли в Центре коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” Института земной коры СО РАН (г. Иркутск) на масс-спектрометре Finnigan MAT 262. Перед измерением навеску 20–50 мг истертого минерала или 100 мг базальта разлагали в тefлоновых бюксах в смеси кислот  $\text{HNO}_3\text{--HF--HClO}_4$  с ис-

пользованием микроволновой печи. Выделение Sr из растворенного образца осуществлялось с использованием одноразовой смолы Sr Spec (EiChroM Industries, II. USA) по методике (Pin et al., 1994) с использованием  $\text{HNO}_3$  разной концентрации. Элюирование Sr происходило при добавлении  $\text{H}_2\text{O}$  (Демонтерова, Масловская, 2003). Бланк холостого опыта составлял меньше 1 нг Sr. Контроль работы прибора осуществляли по данным регулярных измерений стандарта SRM-987. В период проведения данного исследования полученные значения SRM-987 составили  $0.710242 \pm 0.000005$  ( $2\sigma$ ,  $n = 8$ ).

Данные по  $\delta^{18}\text{O}$  получали, с использованием газового масс-спектрометра MAT 253 (Thermo,



**Рис. 4.** Классификационная диаграмма полевых шпатов (по Дир и др., 1966) для полевошпатовых мегакристаллов влк. Кандидушка (Витимское вулканическое поле), влк. Тумусун (Хамар-Дабанское вулканическое поле) и из вулканического потока Ия-Удинского вулканического поля. Мелкими серыми кружками вынесены составы плагиоклазов из лерцолитов Хамар-Дабанского вулканического поля (Ionov et al., 1995).

Германия) методом фторирования с применением лазерного нагрева, измерения проводили в режиме двойного напуска. Измерения проводили в ЦКП “Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований” Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН (г. Улан-Удэ). Для измерений использовали навеску, представляющую собой зернышки одного мегакристалла размером 1.0–1.5 мм весом порядка 2 мг. В случае, когда мегакристалл полевого шпата находился в свежей породе (исключение составляют мегакристаллы из туфов вулкана Тумусун) анализировали также аналогичную навеску афировых базальтов размером 0.5–0.25 мм. В двух образцах базальтов присутствовали вкрапленники оливина, которые также были проанализированы. Результаты измерений калибровали в международной шкале VSMOW с помощью анализа двух международных стандартов NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит).

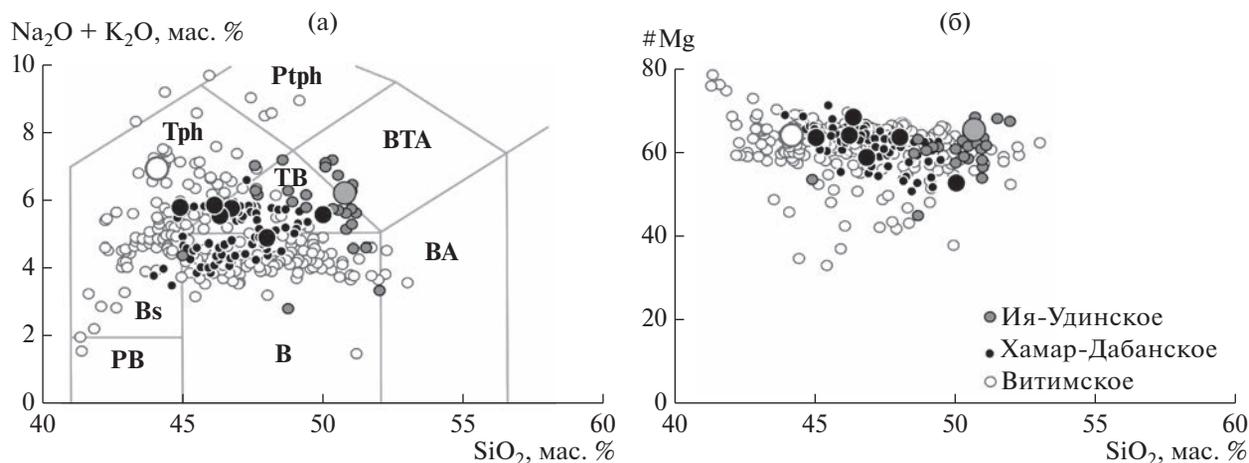
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Общая характеристика мегакристаллов и лав*

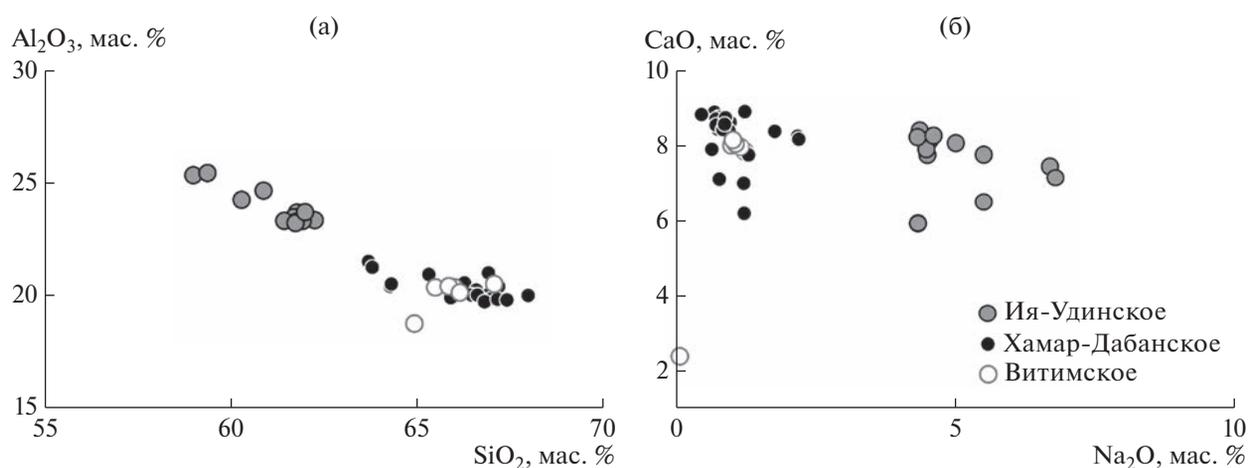
На классификационной диаграмме (рис. 4) составы плагиоклазов Ия-Удинского вулканиче-

ского поля варьируют от олигоклазов до андезинов  $Ab_{64-72}Or_{4-10}An_{21-33}$ . Незначительный разброс химических составов на рис. 4 говорит об однородности мегакристаллов плагиоклаза. Состав вулканических пород Ия-Удинского междуречья изменяется от базальтов, трахибазальтов до базальтовых трахиандезитов (рис. 5а, 5б). Состав лавы, вмещающей мегакристалл, представлен базальтовым трахиандезитом (муджиеритом) ( $SiO_2 = 50.6$  мас. %;  $Na_2O + K_2O = 6.2$  мас. %;  $Na_2O/K_2O = 1.86$ ,  $Mg\# = 59.5$ ) (рис. 5а, 5б).

На влк. Тумусун (Хамар-Дабанское вулканическое поле) полевого шпата представлен анортоклазом со слабо варьирующим компонентным составом  $Ab_{64-75}Or_{17-28}An_{2-11}$  (рис. 4). Незначительный разброс точек состава на рис. 4 говорит об однородности мегакристаллов анортоклаза, что согласуется с микрорентгеновским картированием и данным сканирующего электронного микроскопа (рис. 3). Для сравнения на рис. 4 приведены составы полевых шпатов из плагиоклаз-содержащих лерцолитов Хамар-Дабанского вулканического поля, которые варьируют в широком интервале значений от андезинов до санидинов (Ionov et al., 1995). Лавы, выносящие мегакристаллы, представлены базальтами и трахибазальтами ( $SiO_2 = 45.0-46.8$  мас. %;



**Рис. 5.** (а) Классификационная диаграмма щелочи-кремнезем (Классификация магматических..., 1997) и (б) вариации  $\text{SiO}_2$  –  $\text{Mg\#}$  для вулканических пород трех полей Байкальской рифтовой системы. Состав лав Ия-Удинского и Хамар-Дабанского вулканических полей (данные авторов), для Витимского вулканического поля – данные авторов и из работы (Рассказов, 1993; Litasov, Taniguchi 2002). Крупными символами показаны химические составы базальтов с мегакристаллами полевого шпата (табл. 2). Цвета значков соответствуют условным обозначениям, указанным для вулканических полей.



**Рис. 6.** (а) Вариации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  и (б)  $\text{CaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  в полевошпатовых мегакристаллах влк. Кандидушка (Витимское вулканическое поле), г. Тумусун (Хамар-Дабанское вулканическое поле) и Ия-Удинского вулканического поля.

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5.5\text{--}5.8$  мас. %;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.8\text{--}2.1$ ,  $\text{Mg\#} = 56.3\text{--}67.2$ ) (рис. 5а, 5б).

Основная часть мегакристов из шлаков влк. Кандидушка (Витимское вулканическое поле) на классификационной диаграмме лежит в поле анортклазов  $\text{Ab}_{54\text{--}75}\text{Or}_{21\text{--}41}\text{An}_{5\text{--}6}$  (рис. 4). Незначительный разброс химических составов на рис. 4 говорит об их однородности. В шлаках этого вулкана нами обнаружен один санидин  $\text{Ab}_{22\text{--}78}$ . Шлаки и лавовый поток вулкана имеют базанитовый состав ( $\text{SiO}_2 = 43.9\text{--}45.5$  мас. %;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 6.8\text{--}7.4$  мас. %;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.5\text{--}1.6$ ,  $\text{Mg\#} = 56.1\text{--}60.8$ ) (Ащепков, 1991; Litasov, Taniguchi, 2002) (рис. 5).

#### *Вариации минералообразующих и редких элементов в полевых шпатах*

Вариации минералообразующих элементов в рассматриваемых полевошпатовых мегакристах отображены на рис. 6: (а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  и (б)  $\text{CaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ . Андезины и олигоклазы Ия-Удинского вулканического поля являются наиболее натриевыми, с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , низким  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Мегакристы Витимского и Хамар-Дабанского полей близки по химическому составу. Исключение составляет санидин влк. Кандидушка. Рассматривая данные диаграммы, следует отметить, что мегакристы полевых шпатов варьируют в широком диапазоне химических

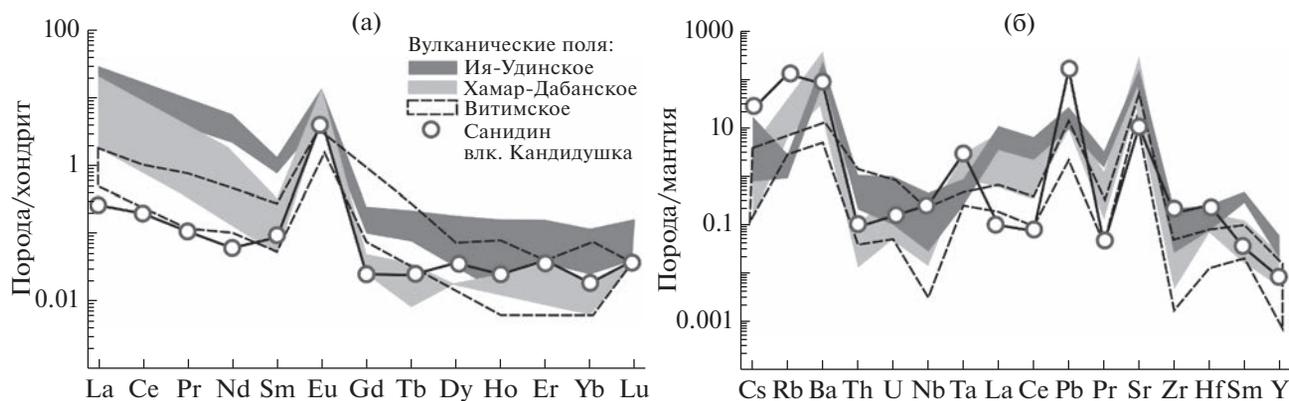


Рис. 7. (а) Диаграмма нормированных концентраций редкоземельных элементов к хондриту и (б) несовместимых элементов к недифференцированной мантии для мегакристаллов полевых шпатов. Состав хондрита принят из работы (McDonough, Sun, 1995), для не дифференцированной мантии (Sun, McDonough, 1989).

составов, выносимых одним лавовым потоком, как, например, на Ия-Удинском вулканическом поле или влк. Кандидушка.

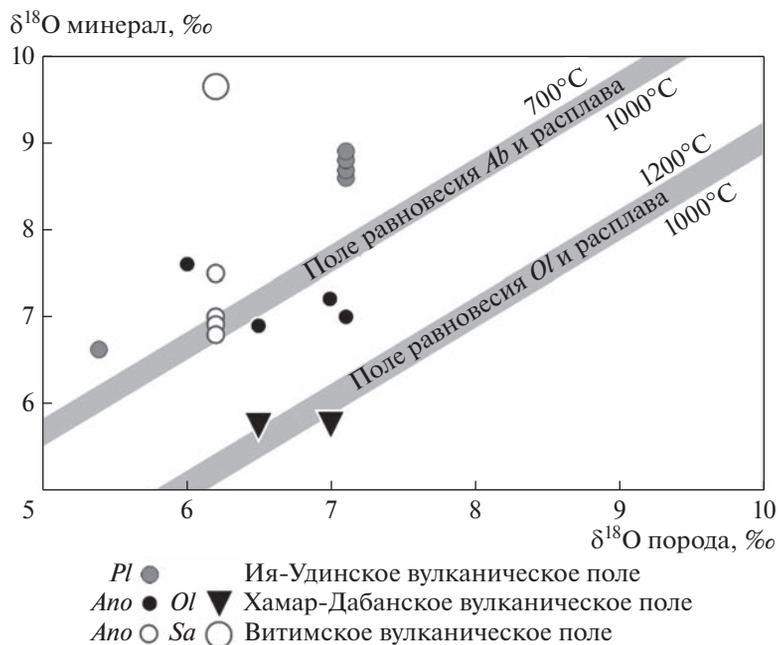
На мультиэлементных диаграммах, нормированных к составу хондрита, все полевые шпаты характеризуются положительным пиком Eu (рис. 7а). Высокие концентрации редкоземельных элементов характерны для плагиоклазов Ия-Удинского вулканического поля. Обедненный редкоземельный состав наблюдается в санидине из шлаков влк. Кандидушка. Мегакристы анортоклаза влк. Кандидушка (Витимское поле) и влк. Тумусун (Хамар-Дабанское поле) по спектрам тяжелых редких земель близки друг другу. В то же время, в анортоклазах влк. Тумусун содержание легких редких земель выше, чем в анортоклазах влк. Кандидушка. На диаграмме, нормированных к составу примитивной мантии, все мегакристы характеризуются наличием положительных пиков по Ba, Pb, Sr и минимумов содержания Th, U, Pr, Nb, Zr и Hf (рис. 7б). На фоне общих характеристик видно, что плагиоклазы Ия-Удинского вулканического поля отличаются от анортоклазов Витимского и Хамар-Дабанского вулканических полей более обогащенным микроэлементным составом. Санидин влк. Кандидушка в сравнении с другими мегакристами имеет самые высокие концентрации по Rb, Ta, Pb, Zr и Hf, при самых низких концентрациях La, Ce, Pr и Sr.

#### *Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в лавах и мегакристах полевых шпатов*

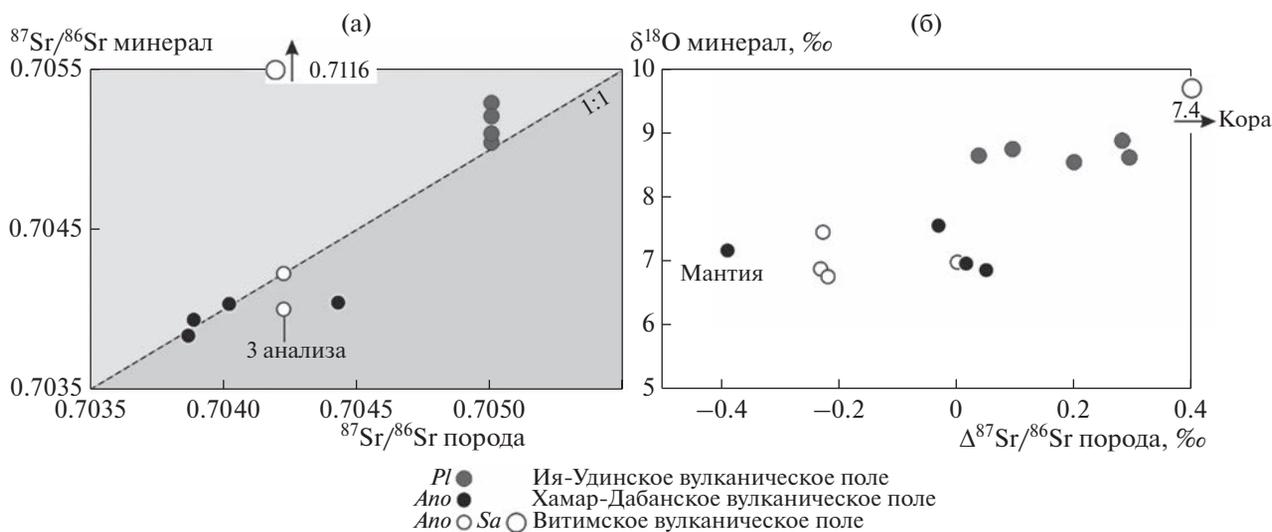
В отличие от анализа вариаций радиогенных изотопов, анализ вариаций стабильных изотопов должен учитывать эффект фракционирования между расплавом и кристаллизующей фазой. В первом приближении, этот эффект поддается оценке, хотя неопределенности на уровне 0.х ‰ остаются в зависимости от применяемой модели,

коэффициентов фракционирования минерал-расплава, дегазации воды и  $\text{CO}_2$  из магмы и т.п. (Eiler, 2001; Zhao, Zheng, 2003; Vho et al., 2020). На рис. 8 показаны соотношения изотопов кислорода в минералах и несущих их породах. Видно, что все мегакристы плагиоклаза Ия-Удинского вулканического поля и санидин Витимского вулканического поля (влк. Кандидушка) смещены от теоретических линий равновесия минерал-расплава в сторону более высоких значений  $\delta^{18}\text{O}$ , а заметная часть мегакристов анортоклаза — в сторону более низких значений  $\delta^{18}\text{O}$ . Как указывалось выше, точное положение линии фракционирования может зависеть от ряда факторов. Однако, разброс данных по  $\delta^{18}\text{O}$  слишком велик, чтобы его можно было объяснить только изотопным фракционированием. В первую очередь, этот разброс указывает, что мегакристы полевых шпатов не находились в равновесии по изотопам кислорода с расплавом, который их выносил. Строго говоря, с этой точки зрения их следует называть антикристами. Во вторую очередь, генеральное смещение значений  $\delta^{18}\text{O}$  в минерале от линии равновесия в область более низких значений  $\delta^{18}\text{O}$  предполагает, что кристалл формировался в более примитивной магме, чем та, которая вынесла его на поверхность. Смещение  $\delta^{18}\text{O}$  в полевых шпатах от линии равновесия в область более высоких значений  $\delta^{18}\text{O}$  говорит о кристаллизации минерала из расплава с более низкой температурой или контактированного корой. В область высоких значений  $\delta^{18}\text{O}$  попадают часть анортоклазов, все плагиоклазы и санидин. Вариации изотопного состава кислорода в оливине согласуются с его равновесной кристаллизацией из расплава в диапазоне температур 1200–1000 °С.

Аналогичный вывод о неравновесности мегакристов полевых шпатов и несущих их пород следует из анализа изотопных вариаций Sr (рис. 9а).



**Рис. 8.** Диаграмма соотношений  $\delta^{18}\text{O}$  в минералах и несущих их породах. Серыми полями показаны теоретические соотношения для равновесной кристаллизации оливина (*Ol*) в диапазоне температур 1200–1000°C и альбита (*Ab*) с 30% анортитовой составляющей в диапазоне температур 1000–700°C из расплава базальтового состава (Zhao, Zheng, 2003). В первом приближении, альбит наиболее близок из крайних членов ряда полевых шпатов *Or-Ab-An* для описания изотопного фракционирования анортоклаза и плагиоклаза (рис. 4). Рис. 9. Диаграмма соотношений (а)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в минералах и несущих их породах и (б) отклонения изотопных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  от линии 1 : 1 ( $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) напротив измеренных  $\delta^{18}\text{O}$  в полевых шпатах.



**Рис. 9.** Диаграмма соотношений (а)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в минералах и несущих их породах и (б) отклонения изотопных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  от линии 1 : 1 ( $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) напротив измеренных  $\delta^{18}\text{O}$  в полевых шпатах.

Почти все плагиоклазы Ия-Удинского вулканического поля имеют более высокие значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , чем породы, в которых они находятся, а анортоклазы Хамар-Дабанского (влк. Тумусун) и Витимского (влк. Кандидушка) вулканических по-

лей или лежат вблизи линии 1 : 1, или заметно смещены в сторону более низких значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в сравнении с породой (рис. 9а). Еще более наглядно это видно на диаграмме  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - \delta^{18}\text{O}$  (рис. 9б) для полевых шпатов, где  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  — отклонение

полевых шпатов от линии 1 : 1 на рис. 9а. Все анортоклазы смещаются в сторону более мантийных значений, а плагиоклазы и санидин – в сторону коровых значений.

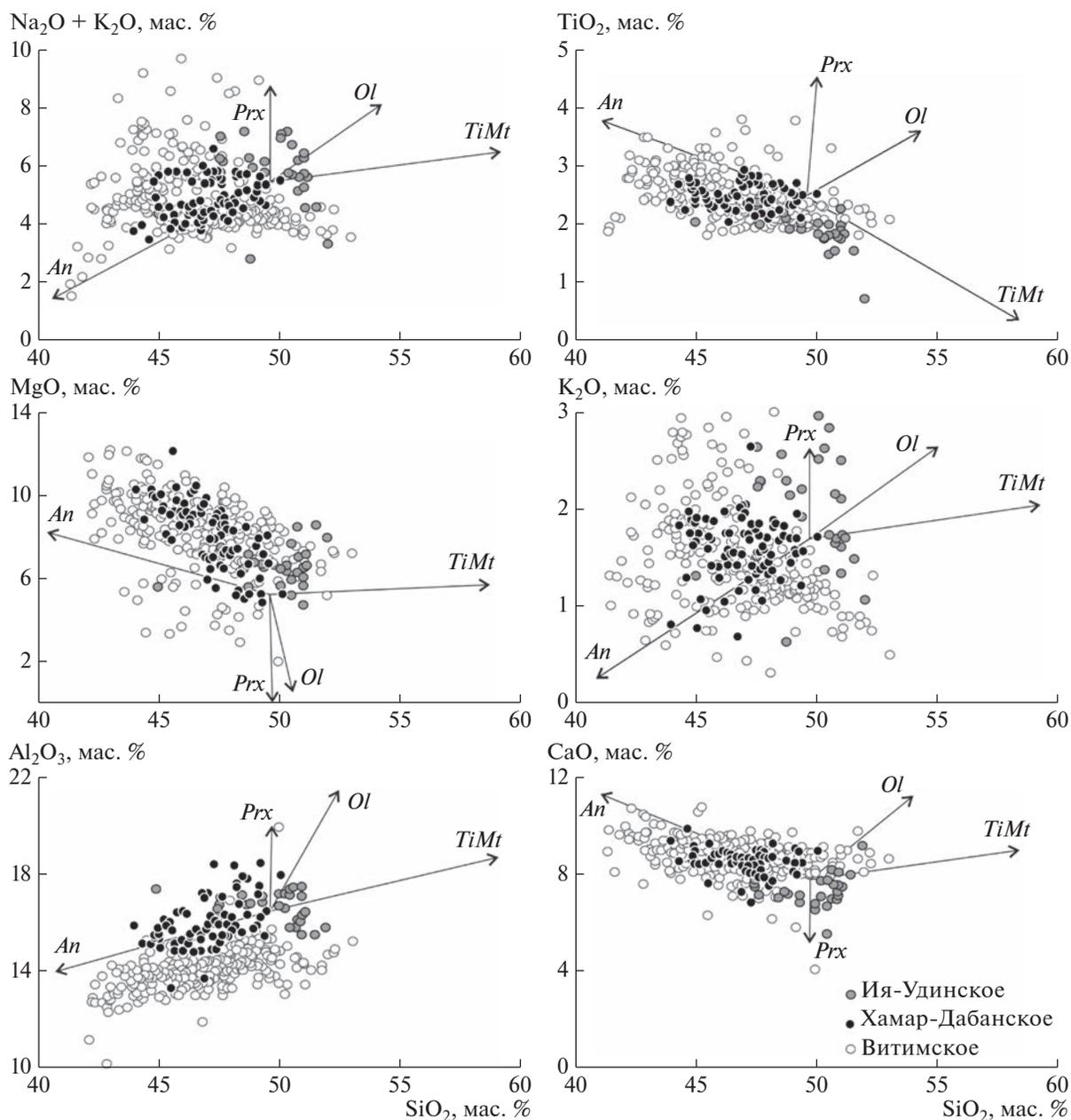
## ДИСКУССИЯ

При исследовании мегакристов полевых шпатов возникает вопрос о возможности их кристаллизации непосредственно из выносящих их магм или магм близких по химическому составу. Ранее в некоторых работах показано, что для этого требуются составы близкие к трахитам и трахиандезитам (Guo et al., 1992; Perini, 2000; Lundstrom et al., 2005). В нашем регионе лавы трахитового состава встречаются только на Удоканском вулканическом поле (Рассказов, 1985; Ступак и др., 2012). Хотя, полевошпатовые включения наблюдаются на всех вулканических полях Центральной Азии в породах базальтового (*sensu lato*) состава. В работе (Литасов, Мальковец, 1998) предполагалось, что образование мегакристов анортоклаза происходит из высококремнистого расплава, полученного после отсадки оксидных фаз с кристаллизацией в магматических камерах, расположенных в средних и верхних частях земной коры. На рис. 10 показаны вариации содержания петрогенных оксидов в базальтах Витимского, Хамар-Дабанского и Ия-Удинского вулканических полей и рассчитаны тренды кристаллизации при дифференциации оливина, клинопироксена, титаномагнетита и анортоклаза постоянного состава. Состав минералов представлен в таблице 3 и соответствует минералам, кристаллизовавшимся в равновесии со щелочно-базальтовой магмой в экспериментах (Есин, 1993) и природных образцах (Рассказов, Иванов, 1998). Из рис. 10 видно, что, если кристаллизация анортоклаза происходит из наиболее кислой выплавки, например, базальтового трахиандезита (Т-10-42, влк. Тумусун, табл. 2), то при фракционной кристаллизации порядка 20% анортоклаза, состав которого подобен мегакристам Хамар-Дабанского вулканического поля, состав лав не выйдет за пределы наблюдаемого диапазона составов Тумусунских лав. Моделирование ассимиляции щелочного оливинового базальта разными компонентами коры с помощью программы MELTS (Edwards, Russell, 1996), показало возможность кристаллизации плагиоклаза как первой минеральной фазы. В этой же работе отмечается, что гранит, как контаминант, вызывает появление санидина в качестве равновесного полевого шпата. Ранее, при изучении позднекайнозойского вулканизма Байкальского рифта при описании петрографии базальтов, анортоклаз отмечался как пороодообразующий минерал, содержание которого в основной массе составляет 15–20% (Ярмолюк и др., 2003). Таким образом, исходя из петрологических данных кристаллизация

мегакристов полевых шпатов в Байкальском регионе принципиально возможна как напрямую из обогащенных кремнеземом магм, так и при их контаминации коровым веществом.

Наиболее популярная модель – это образование полевых шпатов за счет диффузионно-реакционных процессов, существующих между магмой и вмещающими породами коры в промежуточных камерах (Duffield, Ruiz, 1992; Tepley et al., 2000; Lundstrom et al., 2005; Renjith, 2014; Coote et al., 2018). Предполагается, что существует зона смены градиента давления, где происходит задержка базальтового расплава с ассимиляцией и фракционной кристаллизацией (Geist et al., 1988; Tepley et al., 1999; Иванов, 2012). При этом кристаллизация полевых шпатов начинается на границе между вмещающими породами разного состава и частично закристаллизованным расплавом (Lundstrom et al., 2005; Coote et al., 2018). На рис. 11 показана принципиальная схема задержки расплавов на коровом уровне из-за того, что плотность коры меняется скачкообразно, а плотность магмы – плавно (Kushiro, 2007; Иванов, 2012). При этом, вероятность задержки “сухих” нормально щелочных магм выше, чем щелочных, флюидонасыщенных магм (рис. 11). Естественно, каждый район может иметь свой плотностной разрез коры и характеризуется различным типом внедряющихся магм, что также будет влиять на глубину задержки магм. Зачастую, изотопные вариации в кристаллах полевых шпатов интерпретируются ростом кристаллов в магматическом очаге при поступлении туда различных, изотопно-неоднородных порций расплавов и контаминации этих расплавов коровым веществом (Tepley et al., 2000; Lundstrom, 2005; Higgins, Chandrasekharam, 2007; Renjith, 2014; Sheth, 2016; Coote et al., 2018). Процесс диффузии для полевых шпатов во время магматического процесса играет большую роль чем для более устойчивых минералов, таких как оливин или кварц, но корреляция поведения петрогенных элементов в совокупности с изотопной системой Sr регистрирует условия кристаллизации полевых шпатов и историю магматической системы в целом (Davidson et al., 2005; Davidson et al., 2007). Мегакристы кристаллизуются в разных местах и в разный этап магматического импульса, но их рост и перемещение связано с близкородственными исходными магмами, а не более древними вмещающими породами. Необходимость задержки расплавов требуется для объяснения появления крупных кристаллов, рост которых может обеспечиваться поступлением новой порцией вещества из проходящей магмы (Lundstrom, 2005; Higgins, Chandrasekharam, 2007; Renjith, 2014; Sheth, 2016).

Условия формирования мегакристов и мантийных ксенолитов, выносимых лавами Байкальского рифта, оценивается в широком диапазоне  $T$  и  $P$ , от 900 до 1400°C при 7–35 кбар (Ashchepkov et al.,

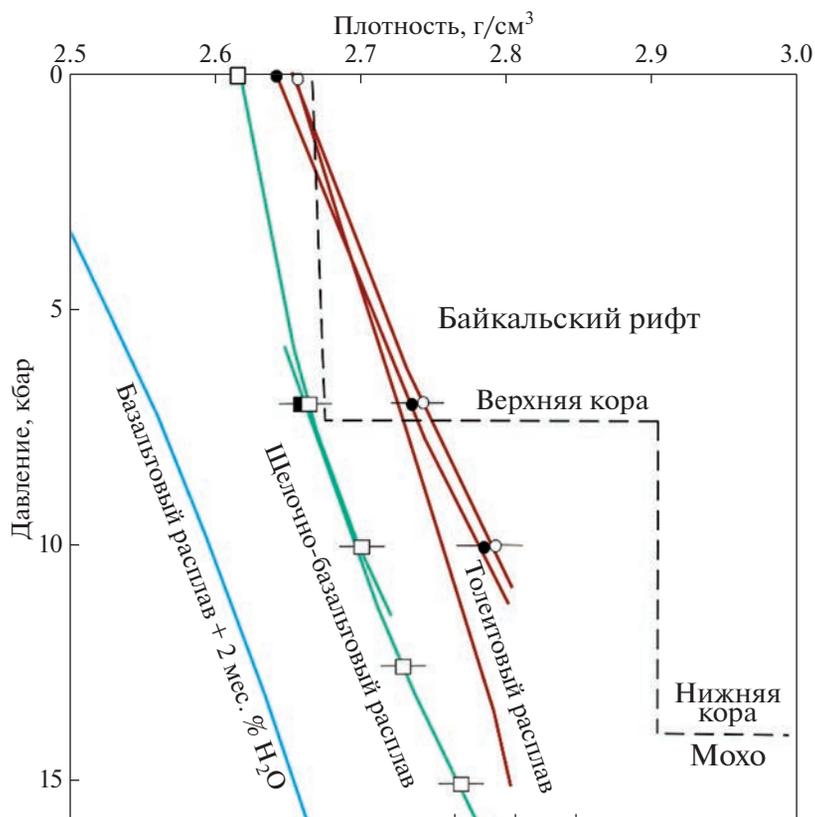


**Рис. 10.** Вариации концентраций породообразующих оксидов (мас. %) для вулканических пород Ия-Удинского, Хамар-Дабанского и Витимского вулканических полей. Состав лав Ия-Удинского и Хамар-Дабанского вулканических полей (данные авторов) и Витимского вулканического поля (Расказов, 1993). Линиями показаны рассчитанное изменение химического состава магм в зависимости от фракционирования основных породообразующих минералов и мегакристаллов анортоклаза. В качестве стартового взят состав лавового потока г. Тумусун (обр. Т-10-42, Хамар-Дабанское вулканическое поле) и составы минералов (табл. 2 и 3).

2011). Соотношение элементов в полевых шпатах зависит от температуры, давления и состава вмещающих пород (Coote et al., 2018; Li et al., 2019). Задержка расплавов на фазовых переходах и/или при смене реологического и вещественного состава коры может приводить к разрывам с образованием в них пегматоидных жил и/или ростом кристаллов вдоль стенок вмещающих пород с по-

следующим их срывом и выносом на поверхность (Ashchepkov et al., 2011; Lundstrom et al., 2005).

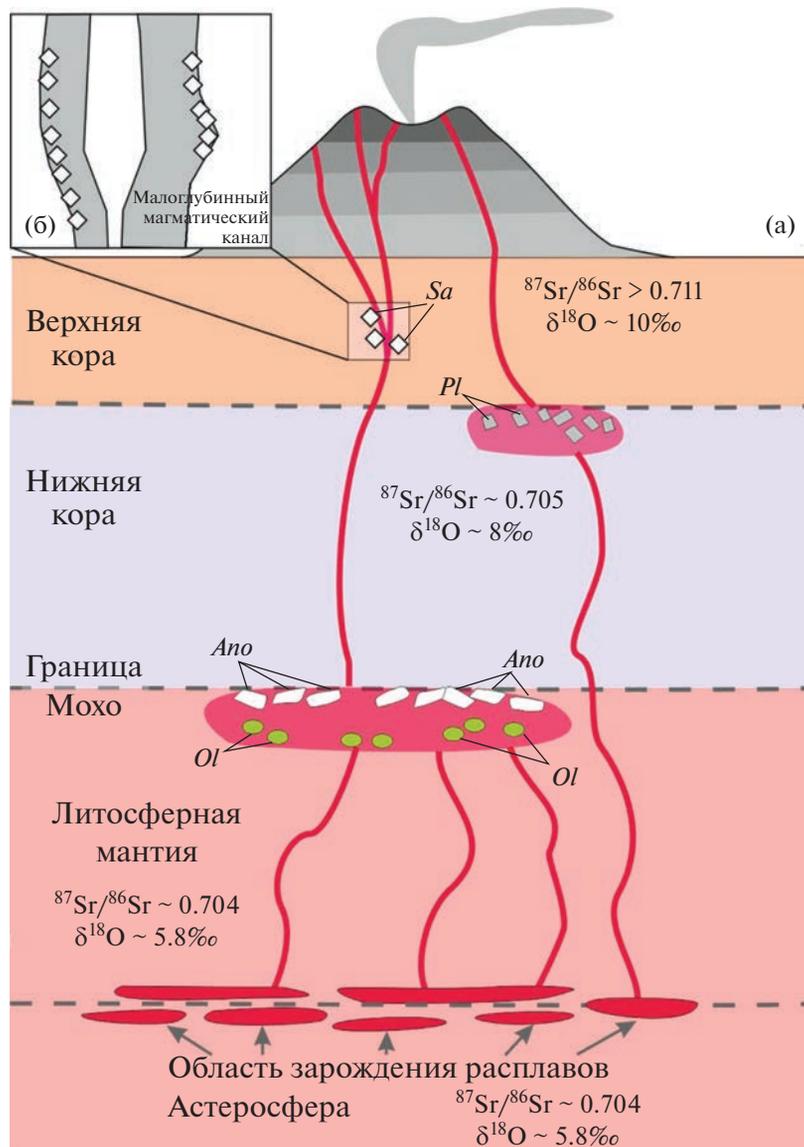
Вариации изотопного состава кислорода и стронция в полевых шпатах и породах, которые их выносят, с одной стороны, говорят, что мегакристы полевых шпатов и несущие их расплавы не находились в изотопном равновесии. С другой стороны, отчетливо видно (рис. 9б), что анорто-



**Рис. 11.** Плотность различных мантийных расплавов в диапазоне коровых глубин. Жирной пунктирной линией показан предполагаемый плотностной профиль коры для внутриконтинентальной области Байкальского рифта. Толеитовые расплавы в обоих случаях оказываются плотнее гранитного слоя коры, тогда как щелочно-базальтовые и “мокрые” расплавы могут “застревать” на коровых глубинах только в случае утолщенной коры. Рисунок взят с упрощениями из работы (Иванов, 2012).

клазы кристаллизовались из более примитивных магм с мантийными изотопными характеристиками, тогда как плагиоклазы — из более контаминированных корой магм, а санидин, по-видимому, является ксенокристом коровых пород. Таким образом, очевидно, что изученные мегакристы полевых шпатов имели различное происхождение. Санидин захвачен в верхней коре. Плагиоклазы кристаллизовались в магматическом очаге на границе верхней и нижней коры из контаминированной коровым материалом магмы. В то время как анортоклазы кристаллизовались на наиболее глубинных уровнях из примитивной магмы с мантийными изотопными характеристиками. На рис. 12а, 12б показана обобщенная модель формирования мегакристов Байкальского рифта. Согласно этой модели, первичные выплавки с мантийными значениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  поднимаются до границы Мохо, где формируется глубинный очаг из-за меньшей плотности нижней коры, чем у магмы (рис. 11, 12а, 12б). Из первичных магм с мантийными изотопными характеристиками кристаллизуются оливин и анортоклаз. Форма кристаллов анортоклаза приводит к его флотиро-

ванию и скоплению в верхней части таких глубинных очагов (которых, в принципе, может быть несколько на разных уровнях). Высокая температура и химическая однородность магмы не позволяет формироваться зональным анортоклазам из-за быстрого переуравновешивания разных зон минерала. Плотность магмы в глубинном очаге снижается в результате осаждения оливина. Дифференцированная и частично контаминированная магма выносит мегакристы анортоклаза к поверхности. Такой случай реализовывался под вулканами Тумусун и Кандидушка. В случае, если первичные выплавки изначально имеют плотность меньше, чем у нижней коры, они проникают вплоть до границы нижней-верхней коры, где существует очередное, скачкообразное изменение плотности (рис. 11, 12а, 12б). В этом, относительно не глубоком магматическом очаге, происходит контаминация магмы породами верхней коры, что приводит к более существенному изменению (в первую очередь по изотопам) состава магмы. Из этой существенно контаминированной магмы кристаллизуется плагиоклаз кислого состава. Плагиоклаз из-за своей формы кристал-



**Рис. 12.** (а) Обобщенная модель кристаллизации мегакристов полевых шпатов для магм Байкальского рифта. На рисунке вынесены предполагаемые изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  для резервуаров плавления коры и мантии. (б) Возможные области образования мегакристов санидинов.

лов и более низкой плотности, в сравнении с магмой, также флотирует, накапливаясь в верхней части магматического очага. Плагиоклаз выносится на поверхность менее контаминированными магмами, поступающими в этот очаг. Такой случай реализовывался под Ия-Удинским вулканическим полем. Наконец, по пути к поверхности, магмы могут захватывать ксенолиты коровых пород.

Как видно из вышесказанного, происхождение мегакристов полевых шпатов нельзя объяснить универсальной моделью образования. Первое, состав мегакристов полевых шпатов может быть различен на разных вулканических полях, что говорит о разной температуре и давлении их кристаллизации. Второе, один и тот же лавовый

поток может выносить генерации полевых шпатов разного возраста. Третье, мегакристы разного возраста по своему внутреннему строению от зональных с включениями других минералов до практически не зональных монокристаллов, как в случае изученных нами объектов. Четвертое, изотопный состав стронция в мегакристах и содержащих их породах может как совпадать, так и быть различным, что связано с составом возможных контаминантов. Пятое, кристаллизация крупных кристаллов полевых шпатов происходит не в магме, которая их выносит, мегакристы являются антикристами, но в то же время лавы и мегакристы связаны в едином цикле вулканизма.

## ВЫВОДЫ

Минералогические и изотопно-геохимические вариации в мегакристах полевых шпатов и несущих их позднекайнозойских лав, туфов и шлаков трех вулканических полей Байкальской рифтовой системы отражают как первичные вариации состава мантийных магм, так и степень контаминации мантийных магм коровым веществом. Изученные кристаллы анортоклаза и плагиоклазов являются антикристами — они не кристаллизовались из магм, которые их выносили на поверхность, но в то же время связаны с ними в едином вулканическом процессе. Анортоклаз кристаллизовался в наиболее глубоких магматических очагах из наиболее примитивных мантийных расплавов, а плагиоклаз — в коровых магматических очагах при взаимодействии магмы с кислой корой. Непосредственный захват гранитного вещества мог приводить к появлению мегакристов санидина.

Авторы выражают благодарность Б.Г. Покровскому, К.Н. Шатагину и Е.О. Дубининой за критические замечания, которые позволили заметно улучшить статью. Исследования проведены в ЦКП “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН (г. Иркутск), “Многоэлементных и изотопных исследований” ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева (г. Новосибирск) и ЦКП “Аналитический центр минерало-геохимических и изотопных исследований” ГИН СО РАН им Н.Л. Добрецова (г. Улан-Удэ).

Оборудование ЦКП “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН использовалось в рамках гранта № 075-15-2021-682. Полевые работы и микроразондовые исследования проведены при финансовой поддержке Мегагранта № 075-15-2022-1100.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ащепков И.В. (1991) *Глубинные ксенолиты Байкальско-го рифта*. Новосибирск: Наука Сиб. отделение, 158 с.
- Ащепков И.В., Травин С.В., Сапрыкин А.И., Андре Л., Герасимов П.А., Хмельникова О.С. (2003) О возрасте ксенолитосодержащих базальтов и мантийной эволюции в Байкальской рифтовой зоне. *Геология и геофизика*. **44**(11), 585-592.
- Беличенко В.Г., Гелетий Н.К., Бараш И.Г. (2006) Баргузинский микроконтинент: к проблеме выделения. *Геология и геофизика*. **47**(10), 1049-1059.
- Беличенко В.Г., Складарев Е.В., Добрецов Н.Л. (1994) Геодинамическая карта Палеоазиатского океана. Восточный сегмент. *Геология и геофизика*. **35**(7-8), 29-40.
- Бураков М.И., Федоров Э.Е. (1954) *Базальты между-речья Ии и Уды (Восточный Саян)*. Вопросы геологии Азии. Т. I, М.: Изд-во АН СССР, 808 с.
- Волянюк Н.Я., Владимиров Б.М., Семенова В.Г., Новиков В.М. (1978) Мегакристаллы анортоклаза из базанитов и проблема их генезиса. *ДАН СССР*. **240**(5), 938-941.
- Демонтерова Е.И., Масловская М.Н. (2003) Хроматографическое выделение стронция в образцах с высокими Rb/Sr отношениями для масс-спектрометрического анализа. *Прикладная геохимия, Аналитические исследования* (ред. Буренков Э.К., Кременецкий А.А.). **4**, М.: ИМГРЭ, 15-19. 7.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. (1966) *Породообразующие минералы*. Т. 4. *Каркасные силикаты*. М.: Мир, 406 с.
- Дмитриева Н.В., Ножкин А.Д. (2012) Геохимия палеопротерозойских метатерригенных пород Бирюсинского блока юго-западной части Сибирского кратона. *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 156-179.
- Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Вингейт М.Т.Д. (2014) Раннепротерозойские постколлизийные гранитоиды Бирюсинского блока Сибирского кратона. *Геология и геофизика*. **55**(7), 1028-1043.
- Есин С.В. (1993) *Инъекционный магматизм в верхней мантии: тестирование эмпирического клинопироксенового геотермометра*. НИЦ ОИГМ СО РАН. Новосибирск, 121 с.
- Иванов А.В. (2012) Взаимодействие мантийных расплавов с корой при их подъеме к поверхности: причина и следствия. *Геодинамика и Тектонофизика*. **3**(1), 19-26.
- Киселев А.И., Медведев М.Е., Головкин Г.А. (1979) *Вулканизм Байкальской рифтовой зоны и проблемы глубинного магмообразования*. Новосибирск: Наука, 200 с.
- Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. Рекомендации Подкомиссии по систематике изверженных пород Международного союза геологических наук*. М.: Недра. 1997. 248 с.
- Литасов К.Д., Мальковец В.Г. (1998) Sr-Ba-Rb-систематика мегакристаллов щелочных полевых шпатов из базальтоидов Центральной Азии. *Геология и геофизика*. **39**(9), 1304-1308.
- Рассказов С.В. (1985) *Базальтоиды Удокана*. Новосибирск: Наука Сиб. отделение, 142 с.
- Рассказов С.В. (1993) *Магматизм Байкальской рифтовой системы*. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма, 288 с.
- Рассказов С.В., Иванов А.В. (1998) *Окислительно-восстановительные условия магматизма горячего пятна и зон растяжения Байкальской рифтовой системы. Структурно-вещественные комплексы докембрия Восточной Сибири*. Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та, С. 44-58.
- Ступак Ф.М., Лебедев В.А., Кудряшова Е.А. (2012) Структурно-вещественные комплексы позднекайнозойского Удоканского вулканического лавового плато: закономерности распределения и ассоциации пород. *Вулканология и сейсмология*. **3**, 46-58.
- Туркина О.М., Ножкин А.Д., Баянова Т.Б. (2006) Источники и условия образования раннепротерозойских гранитоидов юго-западной окраины Сибирского кратона. *Петрология*. **14**(3), 282-303.
- Фор Г. (1989) *Основы изотопной геологии*. М.: Мир, 590 с.
- Ярмолюк В.В., Иванов В.Г., Коваленко В.И., Покровский Б.Г. (2003) Магматизм и геодинамика Южно-Байкальской вулканической области (горячей точки мантии) по результатам геохронологических, геохимических и изотопных (Sr, Na, O) исследований. *Петрология*. **11**(1), 3-34.
- Akinin V.V., Sobolev A.V., Ntaflos T., Richter W. (2005) Clinopyroxene megacrysts from Enmelen melanephelinitic volcanoes (Chukchi Peninsula, Russia): application to composition and evolution of mantle melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 85-101.

- Ashchepkov I.V., André L., Downes H., Belyatsky B.A. (2011) Pyroxenites and megacrysts from Vitim picrite-basalts (Russia): Polybaric fractionation of rising melts in the mantle? *J. Asian Earth Sci.* **42**, 14-37.
- Bindeman I.N., Ponomareva V.V., Bailey J.C., Valley J.W. (2004) Volcanic arc of Kamchatka: a province with high- $\Delta^{18}\text{O}$  magma sources and large-scale  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  depletion of the upper crust. *Geochem. Cosmoch. Acta.* **68**, 841-865.
- Coote A., Shane P., Stirling C., Reid M. (2018) The origin of plagioclase phenocrysts in basalts from continental monogenetic volcanoes of the Kaikohe-Bay of Islands field, New Zealand: implications for magmatic assembly and ascent. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 14.
- Demonteirova E.I., Ivanov A.V., Perepelov A.B. (2017) Late cenozoic volcanism of the Uda river area (eastern Sayan, Siberia): the first geochemical and isotopic data. *Геодинамика и Тектонофизика.* **8**(3), 445-448.
- Davidson J.P., Charlier B., Hora J.M., Perloth R. (2005) Mineral isochrons and isotopic fingerprinting: Pitfalls and promises. *Geology.* **33**(1), 29-32.
- Davidson J.P., Morgan D.J., Charlier B., Charlier B.L.A., Harlou R., Hora J.M. (2007) Microsampling and Isotopic Analysis of Igneous Rocks: Implications for the Study of Magmatic Systems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* **35**, 273-311.
- Duffield W.A., Ruiz J. (1992) Compositional gradients in large reservoirs of silicic magma as evidenced by ignimbrites versus Taylor Creek Rhyolite lava domes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 192-210.
- Edwards B.R., Russell J.K. (1996) Influence of magmatic assimilation on mineral growth and zoning. *The Canadian Mineral.* **34**, 1149-1162.
- Eiler J.M., (2001) Oxygen Isotope Variations of Basaltic Lavas and Upper Mantle Rocks *Rev. Mineral. and Geoch.* **43**(1), 319-364.
- Geist D.J., Myers J.D., Frost C.D. (1988) Megacryst-bulk rock isotopic disequilibrium as an indicator of contamination processes: The Edgacumbe Volcanic Field, SE Alaska. *Contrib. Mineral. Petrol.* **99**, 105-112.
- Guo J.F., Green T.H., O'Reilly S.Y. (1992) Ba partitioning and the origin of anorthoclase megacrysts in basaltic rocks. *Mineral. Magaz.* **56**, 101-107.
- Higgins M.D., Chandrasekharam D. (2007) Nature of subvolcanic magma chambers, Deccan Province, India: Evidence from quantitative textural analysis of plagioclase megacrysts in the Giant plagioclase basalts. *J. Petrol.* **48**(5), 885-900.
- Hildreth W. A critical overview of silicic magmatism, in Penrose Conference on Longevity and Dynamics of Rhyolitic Magma Systems, Mammoth, CA, 6-12 June 2001
- Ivanov A.V., Demonteirova E.I., Perepelov A.B., Lebedev V., He H. (2015) Volcanism in the Baikal rift: 40 years of active-versus-passive model discussion. *Earth-Sci. Rev.* **148**, 18-43.
- Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Ashchepkov I.V. (1995) Feldspar-bearing lherzolite xenoliths in alkali basalts from Hamar-Daban, southern Baikal region, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **122**, 174-190.
- Kushiro I. (2007) *Origin of magmas in subduction zones: a review of experimental studies.* Proceed. Japan. *Academ., Series B.* **83**, 1-15.
- Li W., Tao C., Zhang W., Liu J., Liang J., Liao S., Yang W. (2019) Melt inclusions in plagioclase macrocrysts at Mount Jourdanne, Southwest Indian Ridge (~64° E): Implications for an enriched mantle source and shallow magmatic processes. *Minerals.* **9**, 493.
- Litasov K.D., Taniguchi H. (2002) *Mantle evolution beneath Baikal rift.* Sendai, Japan: Center for Northeast Asian Studies. Tohoku University. CNEAS Monograph Series. **5**, 221 c.
- Lundstrom C., Boudreau A., Pertermann M. (2005). Diffusion-reaction in a thermal gradient: Implications for the genesis of anorthitic plagioclase, high alumina basalt and igneous mineral layering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**(3-4), 829-854.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Pin C., Danielle B., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Contaminant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chem. Acta.* **299**, 209-217.
- Perini G. (2000) Sr-isotope and micro-isotope analyses of minerals: examples from some mafic alkaline potassic rocks. *Period. Mineral.* **69**, 107-124.
- Perepelov A., Kuzmin M., Tsypukova S., Shcherbakov Y., Dril S., Didenko A., Dalai-Erdene E., Puzankov M., Zhigilev A. (2020) Late Cenozoic Uguumur and Bod-Uul Volcanic Centers in northern Mongolia: mineralogy, geochemistry, and magma Sources. *Minerals.* **10**(7), 612.
- Renjith M.I. (2014) Micro-textures in plagioclase from 1994e1995 eruption, Barren Island Volcano: Evidence of dynamic magma plumbing system in the Andaman subduction zone *Geosci. Front.* **5**, 113-126.
- Sheth H. (2016) Giant plagioclase basalts: Continental flood basalt-induced remobilization of anorthositic mushes in a deep crustal sill complex. *GSA Bulletin.* **128**(5/6), 916-925.
- Sun S.-S., McDonough W.F. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. (1989) Magmatism in the ocean basins. *Geol. Society Special Publ.* **42**, 313-345.
- Taylor H.P., Sheppard S.M.F. (1986) Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. In: Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil J.R. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (Reviews in Mineralogy 16) Mineral. Soc. Am., Washington, 227-271.
- Tepley F.J.III, Davidson J.P., Clynne M.A. (1999) Magmatic Interactions as Recorded in Plagioclase Phenocrysts of Chaos Crags, Lassen Volcanic Center, California. *J. Petrol.* **40**(5), 787-806.
- Tepley F.J.III, Davidson J.P., Tilling R.I., Arth J.G. (2000) Magma mixing, recharge, and eruption histories recorded in plagioclase phenocrysts from El Chichon Volcano, Mexico. *J. Petrol.* **41**, 1397-1411.
- Vho A., Lanari P., Rubatto D. (2019) An Internally-Consistent Database for Oxygen Isotope Fractionation Between Minerals. *J. Petrol.* **60**, 11, 2101-2130.
- Zhao Z.F., Zheng Y.F. (2003) Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks. *Chem. Geol.* **193**, 59-80.

## МЕТОД СТУПЕНЧАТОГО РАСТВОРЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ИЗОТОПНОЙ ХЕМОСТРАТИГРАФИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ РИФЕЙСКИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД БАЙКИТСКОГО ПОДНЯТИЯ

© 2023 г. И. М. Горохов<sup>а</sup>, \*, И. М. Васильева<sup>а</sup>, А. Б. Кузнецов<sup>а</sup>,  
Н. Г. Ризванова<sup>а</sup>, Г. В. Константинова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: igorokhov@inbox.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

На примере рифейских карбонатных пород камовской серии Байкинского поднятия (Восточная Сибирь) продемонстрированы возможности применения аналитических процедур ступенчатого растворения для получения хемотратиграфической и геохронологической информации. Предложена последовательность процедур для изучения Rb–Sr и U–Pb систем в карбонатных породах: (1) поиск образцов с наименьшими отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  на основе предварительного Rb–Sr изучения коллекции с использованием рутинной процедуры однократного выщелачивания в 0.1N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; (2) детальное изучение Rb–Sr систематики в выбранных образцах с применением двухступенчатого растворения в 0.2N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и получение фракций  $\text{L}(\text{Rb–Sr})_1$  и  $\text{L}(\text{Rb–Sr})_2$ ; (3) контрольный анализ изотопного состава Pb в выбранных образцах для получения предварительного значения их возраста; (4) детальное изучение U–Pb систематики карбонатных пород с применением ступенчатого растворения в 0.5N HBr, приводящего к получению шести растворенных фракций  $\text{L}(\text{U–Pb})_1$ – $\text{L}(\text{U–Pb})_6$  для каждого из избранных образцов; (5) заключительное вычисление Pb–Pb возраста изучаемых пород на основании результатов, полученных по фракциям ступенчатого растворения, с исключением из расчета начальных фракций этого растворения, содержащих эпигенетически измененный карбонатный материал. Полученные с применением ступенчатого растворения величины первичных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во фракциях  $\text{L}(\text{Rb–Sr})_2$  для карбонатных пород камовской серии таковы: известняк мадринской свиты – 0.70490, доломиты юрубченской свиты – 0.70495–0.70503, доломиты куюмбинской и вингольдинской свит – соответственно 0.70580 и 0.70521. Эти значения характеризуют наименее измененный карбонатный материал, отвечают отношениям  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в раннерифейском океане и могут использоваться при хемотратиграфических построениях. С учетом данных Rb–Sr систем, вычисление возраста карбонатных пород юрубченской свиты камовской серии в рамках U–Pb систематики осуществлялось с использованием фракций шестиступенчатого растворения, начиная с  $\text{L}(\text{U–Pb})_3$ . Наклон результирующей изохроны в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  отвечает возрасту  $1501 \pm 23$  млн лет, подтверждая вывод об формировании карбонатных пород нижней части камовской серии Байкинского поднятия в раннем рифее.

**Ключевые слова:** Байкинское поднятие, рифей, карбонатные породы, ступенчатое растворение, Rb–Sr и U–Pb систематика, Pb–Pb возраст, хемотратиграфия

DOI: 10.31857/S0016752523070038, EDN: TJOKSD

### ВВЕДЕНИЕ

Хемогенные карбонатные породы являются важным источником геохронологической и хемотратиграфической информации о глобальной и региональных событиях в геологической истории этих пород, т.к. их материал способен при определенных условиях отражать возраст и первичные изотопные характеристики среды седиментации.

Главным фактором, нарушающим эти характеристики, является воздействие низкотемпературных диа- и эпигенетических флюидов, которые

формируются за счет преобразования рассеянного органического вещества и алюмосиликатных минералов, присутствующих в ассоциированных силикокластических и карбонатно-глинистых породах. В результате карбонатные породы обогащаются Mn, Fe и радиогенным  $^{87}\text{Sr}$  и обедняются  $^{18}\text{O}$  относительно содержания этих компонентов в первичных карбонатных осадках (Drever, 1982; Veizer, 1983; Chaudhuri, Clauer, 1993; Knoll et al., 1995; Горохов, 1996; Сочава и др., 1996) и в породах формируются генерации карбонатов с соб-

ственными изотопно-геохимическими характеристиками, смещенными в сторону тех, что существовали в эпигенетических флюидах.

Предварительная оценка сохранности образцов может осуществляться при помощи петрографического и катодолюминесцентного изучения, но в случае мелкозернистых карбонатов эти процедуры, как правило, полезны лишь для выявления явных изменений. При изучении же Rb–Sr и U–Pb систем в карбонатных породах крайне важно быть уверенным в том, что информация, полученная по валовым пробам, не вызвана позднедиагенетическими изменениями или загрязнением некарбонатными материалами. Поэтому для протерозойских неметаморфизованных известняков, состав которых мог быть нарушен в результате реакций со вторичными неморскими флюидами, отбраковка образцов проводится с помощью геохимических критериев – величин Mn/Sr, Fe/Sr, Mg/Ca и  $\delta^{18}\text{O}$  (Kaufman et al., 1993; Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 1997, 2003; Семихатов и др., 2002, 2009; Thomas et al., 2004; Halverson et al., 2007), пороговые значения которых твердо установлены (Кузнецов и др., 2014). Для доломитов же геохимические подходы к получению надежных хемотратиграфических и изотопно-геохронологических характеристик исходного осадочного материала до сих пор не найдены. Поэтому крайне важен поиск универсальных приемов подготовки образцов, способных минимизировать позднедиагенетическую (эпигенетическую) переработку первичных меток осадконакопления (Горохов и др., 2019, 2022).

Одним из таких приемов является химическая подготовка образцов перед изотопным анализом, в которую входят (1) обогащение анализируемых препаратов первичным или, по крайней мере, наименее измененным карбонатным материалом за счет удаления позднедиагенетических (эпигенетических) карбонатных фаз, образованных в поверхностных слоях карбонатных зерен, и (2) предохранение этих препаратов от загрязнения как адсорбированными и слабо связанными (преимущественно на поверхности и в межслоевых пространствах глинистых минералов) катионами рубидия, стронция, урана (уранила) и свинца, так и потенциально частично растворимым веществом других некарбонатных примесей. При этом в литературе предлагались различные методы селективного растворения, в том числе с использованием растворов ацетата аммония (Kupcz, Land, 1991; Горохов и др., 1995; Овчинникова и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007; Kuznetsov et al., 2010), хлорида аммония (Ohde, Elderfield, 1992), соляной (Babinski et al., 2007; Melezhik et al., 2015) и бромистоводородной (Romero et al., 2013) кислот, а также буферированных смесей, включающих слабые кислоты (Shields, 1999).

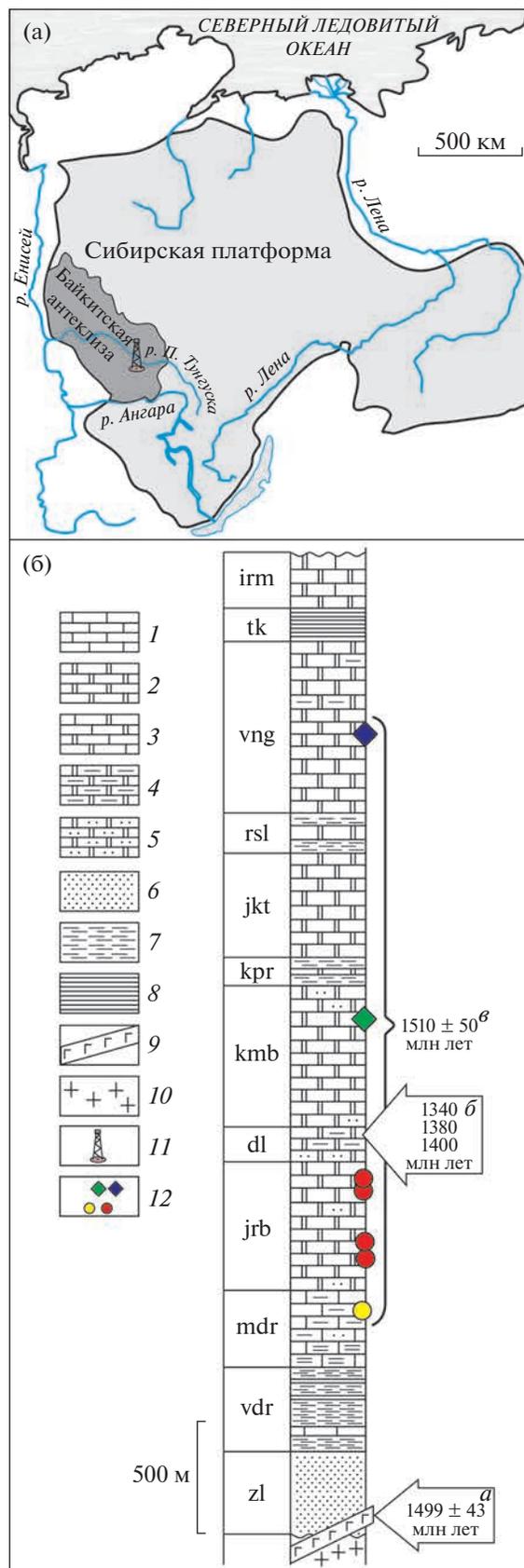
Однако еще более эффективным способом выявления влияния диагенетических изменений и сохранения первичных геохимических и изотопных меток является ступенчатое растворение карбонатов, используемое при изучении стронциевой изотопной хемотратиграфии (McArthur et al., 1993; Bailey et al., 2000; Ray et al., 2003; Li et al., 2011; Liu et al., 2013; Горохов и др., 2018, 2022; Bellefroid et al., 2018; Verdel et al., 2018; Chen et al., 2022) и U–Pb геохронологии (Овчинникова и др., 1998, 2000, 2001, 2007, 2012; Семихатов и др., 2000, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2005, 2008, 2019; Kuznetsov et al., 2013; Горохов и др., 2022). Эта процедура основана на предпосылке, что в результате кислотной обработки адсорбированные ионы и некоторые постседиментационные фазы удаляются на ранних стадиях выщелачивания, оставляя карбонатный материал, который, растворяясь на последующих стадиях, позволяет зарегистрировать первичную геохимическую и изотопную информацию. В этом случае, если на разных ступенях используется кислота одного и того же химического состава и концентрации, остающийся нерастворенным карбонатный материал поддерживает сохранение высокого значения pH, минимизируя, таким образом, растворение загрязняющих некарбонатных примесей (McArthur et al., 1993). Следует отметить, что прогресс в использовании докембрийских доломитов в качестве геохронометров был достигнут именно благодаря методу ступенчатого растворения (Овчинникова и др., 2000, 2007; Горохов и др., 2022). Последний был успешно применен и при изотопно-геохронологическом изучении осадочных фосфоритов (Овчинникова и др., 2008, 2013). Важным обстоятельством, повышающим эффективность U–Pb геохронологических исследований при применении этой методики, является первичная неоднородность химического состава карбонатных пород (Babinski et al., 1999), часто в микромасштабе (Овчинникова и др., 2001, 2012), вследствие которой последовательные ступени растворения обеспечивают достаточный диапазон U/Pb отношений на изохронных диаграммах. Количество ступеней растворения, используемых разными авторами, варьирует в широком диапазоне (от 2 до 15) и зависит от задач исследования и технических возможностей лабораторий.

Целью предлагаемой работы является демонстрация возможностей ступенчатого растворения для получения информации о первичном составе карбонатного материала протерозойских доломитов, которая может служить основой их изотопно-хемотратиграфических и геохронологических характеристик. В качестве объектов изучения выбраны рифейские карбонатные породы, слагающие нижние горизонты камовской серии Байкитского поднятия (Восточная Сибирь).

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рифейский разрез чехла Байкитского поднятия является крупнейшим и уникальным нефтегазо-геологическим объектом, существующим в докембрийских отложениях и не имеющим аналогов в мире. Он сложен мощными карбонатными толщами (200–600 м) преимущественно доломитового состава и несколькими терригенными пачками (100–200 м), объединенными в составе камовской серии. Строение серии основано на изучении десятков скважин и закреплено в региональной стратиграфической схеме (Краевский и др., 2018). В составе камовской серии выделены (снизу вверх) (Хоментовский, Наговицин, 1998; Хабаров и др., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011): зелендуконская (zl), вэдрэшевская (vdr), мадринская (mdr), юрубченская (jrb), долгоктинская (dl), куюмбинская (kmb), копчерская (kpr), юктенская (jkt), рассолкинская (rsl), вингольдинская (vng), токурская (tk) и ирэмэкэнская (irm) свиты (рис. 1). Чистые, практически не содержащие силикокластических примесей карбонаты распространены в куюмбинской, юктенской и в некоторых интервалах юрубченской, мадринской, вингольдинской и ирэмэкэнской свит. Эти породы считаются отложенными в прибрежных и мелководных обстановках со строматолитовыми отмелями, разделенными в локальных депрессиях глинистокарбонатными отложениями (Вараксина, Хабаров, 2000). Все толщи в предвентдское время подверглись интенсивным вторичным преобразованиям: силицификации, доломитизации, цементации, перекристаллизации, стилолитизации и карстификации (Вараксина, Хабаров, 2000; Багринцева и др., 2015; Vasileva et al., 2020).

Находки в породах камовской серии микрофолитов (Краевский и др., 1991) и акантоморфных акритарх *Tappania plana* (Nagovitsin, 2009; Наговицин и др., 2010) могут считаться не более чем указаниями на ее рифейский возраст. Серьезных оснований для возрастной привязки ее отложений с точностью до эратем рифея не существует. Много-



**Рис. 1.** Положение изученного района в Байкитской антеклизе (а) и строение разреза докембрийской камовской серии (б). Условные обозначения: 1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – известковистые доломиты, 4 – глинистые доломиты, 5 – песчанистые доломиты, 6 – песчаники, 7 – алевролиты, 8 – глинистые сланцы, 9 – интрузия долеритов, 10 – породы фундамента, 11 – положение изученного района, 12 – изученные образцы. Указанные на рисунке датировки: а – <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar возраст долеритов, прорывающих гранито-гнейсы фундамента (Хабаров и др., 1999, 2002); б – модельные Rb–Sr возраста глауконитов долгоктинской свиты, отвечающие времени эпигенеза камовских осадков (Зайцева и др., 2019); в – Pb–Pb возраст карбонатных пород нижних горизонтов камовской серии полученный по материалу их валовых карбонатных составляющих (Горохов и др., 2021).

численные работы, проведенные в этом районе (Пузанов, 1962; Кренцлер, Левченко, 1985; Пустыльников и др., 1991; Краевский и др., 1991; Трофимук, 1992; Нефтегазоносные..., 1994; Краевский, Пустыльников, 1995; Конторович и др., 1996; Хабаров и др., 1998, 1999, 2002; Виноградов и др., 1998; Мельников и др., 2005; Наговицин и др., 2010; Хабаров, Вараксина, 2011; Баженова и др., 2014; Болдушевская и др., 2021; Гутина, 2021), до сих пор не привели к неоспоримому пониманию его стратиграфического и геохронологического строения.

В попытках содействия оценке расчленения и возрастного положения верхнепротерозойских карбонатных толщ Байкитского поднятия за последние три десятка лет было опубликовано несколько работ, в которых исследовался изотопный состав углерода, кислорода и стронция в этих породах (Хабаров и др., 1996, 1998, 2002; Виноградов и др., 1998; Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011). Подавляющее большинство образцов, в которых изучались изотопные составы углерода и кислорода, характеризуется значениями  $Mn/Sr < 10$  и  $\delta^{18}O > -6.0\text{‰ PDB}$  (Хабаров и др., 2002), которые считаются приемлемыми индикаторами пригодности карбонатных пород для С-изотопных хемотратиграфических построений в позднем докембрии (Veizer, Hoefs, 1976; Ray et al., 2003). Значения  $\delta^{13}C$  в наименее измененных образцах карбонатных пород Байкитского поднятия лежат в пределах от  $-2.0$  до  $+3.0\text{‰ PDB}$  (Виноградов и др., 1998; Хабаров и др., 2002). Преобладают низкие положительные значения  $\delta^{13}C$ , обычно не превышающие  $+2.0\text{‰ PDB}$ , которые в верхней части разреза повышаются до  $+2.8\text{‰ PDB}$ . При этом положительные значения периодически сменяются отрицательными. В свете современных данных о глобальных вариациях величины  $\delta^{13}C$  в рифейском океане это согласуется с представлениями, что изученные упомянутыми авторами байкитские отложения, вероятно, относятся к нижнему рифею или к нижней части среднего рифея (Семихатов и др., 2009).

Наиболее масштабное изучение Rb—Sr систематики карбонатных пород камовской серии, в которых большую часть представляют доломиты, провели Е.М. Хабаров и его коллеги (Khabarov et al., 2002). Они использовали для отбраковки измененных образцов нестандартные значения геохимических критериев, применили оригинальную методику ступенчатого растворения карбонатов в HCl и, проанализировав около сотни образцов, опубликовали первичные отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr$  в наименее измененных образцах (Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011). Диапазон вариаций значений первичных отношений  $^{87}Sr/^{86}Sr$  в рифейских породах, проанализированных этими авторами, составляет  $0.70404\text{--}0.70576$  и так же,

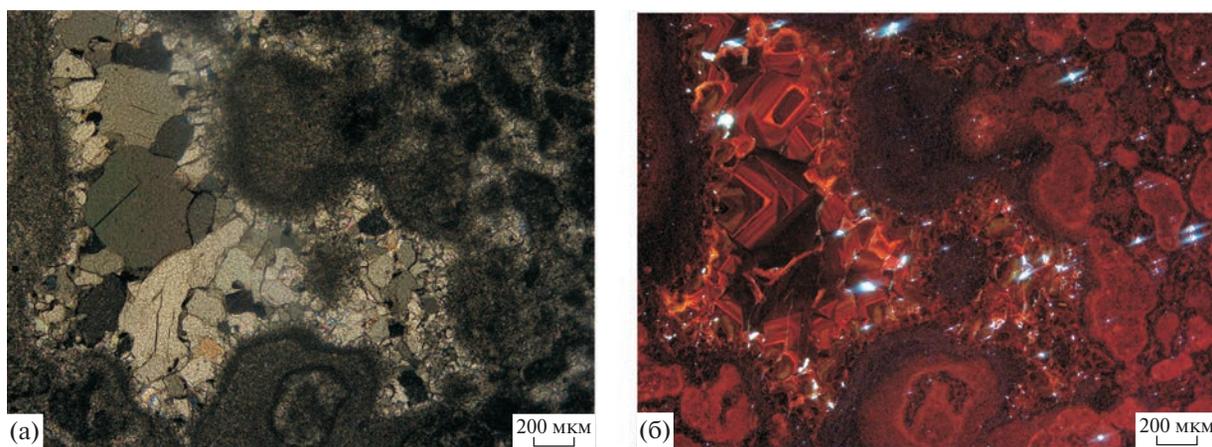
как указанный выше интервал вариаций  $\delta^{13}C$ , позволяет относить отложения камовской серии к нижнему-среднему рифею, поскольку значения  $^{87}Sr/^{86}Sr$  в морской воде нижнего и среднего рифея колеблются соответственно в диапазонах  $0.70460\text{--}0.70494$  и  $0.70490\text{--}0.70611$  (Кузнецов и др., 2014).

Существующие результаты изотопно-геохронологического изучения рифейских пород Байкитского поднятия немногочисленны и в подавляющем большинстве не отвечают современным требованиям. Приемлемыми изотопно-геохронологическими данными для чехла Байкитского поднятия можно признать только  $^{40}Ar/^{39}Ar$  возрасты долеритовых силлов ( $1499 \pm 43$  млн лет) на осложненной разломом границе между раннепротерозойскими гранито-гнейсами фундамента и рифейскими осадочными отложениями (Хабаров и др., 1999, 2002), а также недавно полученный модельный Rb—Sr возраст глауконитов долгоктинской свиты, предполагающий, что время раннего диагенеза осадков нижней части камовской серии древнее  $1340\text{--}1400$  млн лет (Зайцева и др., 2019). Однако возрасты силлов из-за недостаточной определенности геологического положения последних в лучшем случае дают лишь максимальную оценку возраста пород камовской серии, а возраст долгоктинских глауконитов, напротив, уверенно считается авторами “омоложенным” из-за нарушения структуры изученных минералов, доказанного методом мессбауэровской спектроскопии.

В итоге, часть исследователей считает камовскую серию средне- и верхнерифейской или даже исключительно верхнерифейской (Краевский и др., 1991; Мельников и др., 2005; Болдушевская и др., 2021; Гутина, 2021), другие — преимущественно нижне- и среднерифейской (Наговицин и др., 2010; Хабаров, Вараксина, 2011; Харахинов, Шленкин, 2011). Очевидно, что имеющаяся для камовской серии геохронологическая информация недостаточна и требует уточнения. Исходным материалом для нашей работы явилась коллекция образцов карбонатных пород, отобранная из скважин на площади Камовского свода и представляющая 4 рифейские свиты, слагающие нижние горизонты камовской серии (мадринскую, юрубченскую, куюмбинскую и вингольдинскую). Часть полученных данных была недавно опубликована (Горохов и др., 2021).

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Отбор материала, способного достоверно отражать хемотратиграфические параметры и возраст, для карбонатных пород всегда является критической проблемой, поскольку на постседиментационных этапах протерозойские карбонаты,



**Рис. 2.** Фото доломита (обр. К215-2613) в проходящем свете (а) и в катодолюминесцентном свечении (б). Первичный доломит кристаллизует оолиты и мелкие пелоиды (до 0.2 мм), непрозрачный в проходящем свете и темно-красный в КЛ-свечении. Реликты цемента доломикроспарита имеют бордовое незональное КЛ-свечение. Эпигенетический кристаллический (до 0.4 мм) доломит заполняет фенестры (около 20% породы) и пустоты выщелачивания, характеризуется зональным КЛ-свечением – от красного до желтого и зеленого цветов.

как правило, в той или иной мере подвергаются изменениям под действием растворов с различными от осадочных Rb–Sr и U–Pb характеристиками. Для пород камовской серии приходилось учитывать и то обстоятельство, что лишь несколько образцов из нижней части мадринской свиты представляли собой известняки, а подавляющая часть доступных для изучения образцов была сложена доломитами. Поскольку для последних не существует геохимических критериев, служащих индикаторами перераспределения малых элементов в процессе постседиментационной перекристаллизации, подготовка образцов карбонатных пород для хемостратиграфического и изотопно-геохронологического изучения была довольно сложной и многоэтапной.

На первом этапе из имеющейся коллекции исключались трещиноватые породы и образцы, содержащие прослой глинистого вещества. Проводилось петрографическое изучение с целью обнаружения образцов, сохранивших первичные осадочные текстуры на микроуровне и без признаков вторичной перекристаллизации. Некоторая их часть изучалась катодолюминесцентным (КЛ) методом с использованием оборудования Ресурсного центра микроскопии и микроанализа (Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург). Петрографические и катодолюминесцентные наблюдения подтвердили высокую степень вторичной перекристаллизации карбонатных пород камовской серии. Во многих образцах отмечено увеличение размерности кристаллов доломита, образование стилолитовых швов, секущих крупные диагенетические кристаллы доломита. В пределах отдельных кристаллов наблюдались поверхности растворения и вторичного обрастания, указывающие на неоднократные процессы перераспреде-

ления карбонатного вещества в трещинах. В отраженном свете в кристаллах доломита и на их границах отмечены тонкодисперсные примазки гематита. Встречаются участки окремнения, развивающегося по строматолитовым доломитам и после образования трещинного доломита. Кристаллы эпигенетического доломита характеризуются желтым, красным и темно-бордовым КЛ-свечением (рис. 2). Преобладают кристаллы доломита с отчетливой тонкой зональностью при катодолюминесцентном свете. Яркие КЛ-цвета и выраженная зональность карбонатных генераций свидетельствуют об интенсивной перекристаллизации доломитов при участии значительных объемов эпигенетических растворов. В кровле рифейских пачек отдельные пустоты и тонкие трещины заполнены ангидритом.

Результатом первичной отбраковки явилось удаление из имеющейся коллекции явно бесперспективных образцов. На втором этапе в карбонатной составляющей образцов, прошедших первичную отбраковку, после растворения в 0.5N HNO<sub>3</sub> в Ресурсном центре Методы анализа состава вещества (МАСВ, Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург) с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICPE-9000 определяли концентрации Ca, Mg, Mn, Fe и Sr. Силикатный остаток отделялся посредством фильтрации. Определение концентраций проводилось в 0.1N HNO<sub>3</sub> в аликвоте 1/10 от исходного раствора. Точность анализа составляла 5–10% в зависимости от концентрации элементов.

Все последующие аналитические процедуры выполнены авторами в Лаборатории хемостратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН. В 23 образцах, сохранивших первичные осадочные текстуры на микроуровне, Rb–Sr системати-

ка изучалась с применением рутинной процедуры однократного выщелачивания (McArthur, 1994; Горохов и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007). Растертые образцы первоначально обрабатывали 0.1N раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с ультразвуковым воздействием в течение 15 минут при комнатной температуре. Вытяжку и остаток разделяли центрифугированием, после чего остаток, обогащенный первичным карбонатным материалом, обрабатывали 0.5N  $\text{HCl}$  в течение суток при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Полученный раствор использовался для определения содержаний Rb и Sr и изотопного состава Sr методом изотопного разбавления.

Указанная методика позволила найти среди имевшихся образцы с наименьшими отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , значительно сократив тем самым список перспективных образцов в имеющейся коллекции, и провести на третьем этапе их Rb–Sr изучение с применением двухступенчатого растворения. В ходе этого детального изучения, послужившего основой для получения Sr-изотопных характеристик, пригодных для хемотратиграфических построений, измельченные образцы карбонатных пород обрабатывали 0.2N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в объемах, вычисленных таким образом, чтобы последовательно растворить около одной трети, образовав фракцию  $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_1$ , и затем еще одну треть с образованием фракции  $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_2$  карбонатного материала. Оптимальное количественное соотношение этих долей базировалось как на собственном опыте изучения карбонатных пород (Овчинникова и др., 2000, 2012; Горохов и др., 2018, 2022), так и на рассмотрении доступных литературных данных (Li et al., 2011; Tostevin et al., 2016; Paula-Santos et al., 2017, 2018, 2020). Rb и Sr, извлеченные в ходе этих двух ступеней растворения, очищались, как и на стадии однократного выщелачивания, на колонках с ионообменной смолой Dowex AG50W  $\times$  8 (200–400 меш) и 2.5N  $\text{HCl}$  в качестве элюента. Изотопный состав Sr и содержания Rb и Sr определяли в аликвотных частях фракций  $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_1$  и  $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_2$ . Использовался масс-спектрометрический метод изотопного разбавления с применением смешанного индикатора  $^{87}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$ . Таким образом, на стадии двухступенчатого растворения для каждого изученного образца выполнялись химическое выделение и изотопный анализ двух Rb-содержащих и четырех Sr-содержащих фракций. Изотопные составы Rb и Sr измеряли на масс-спектрометрах Finnigan MAT 261 и Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов. Уровень лабораторных загрязнений, определявший их хлесткими опытами, для Sr в процедуре, включавшей только измерение его изотопного состава, не превышал 0.5 нг. При определении концентраций методом изотопного разбавления уровень ла-

бораторных загрязнений был выше и составлял для Rb  $\sim$  0.3 нг, а для Sr  $\sim$  3 нг. Средние значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в стандартных образцах NIST SRM 987 и USGS EN-1, нормированные к  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ , составляли на этой стадии исследований соответственно  $0.710324 \pm 8$  ( $2\sigma_{\text{ср}}$ ,  $n = 39$ ) и  $0.709239 \pm 6$  ( $2\sigma_{\text{ср}}$ ,  $n = 18$ ).

Семь образцов рифейских карбонатных пород камовской серии, прошедших стадию двухступенчатого Rb–Sr растворения, считались пригодными для хемотратиграфических построений и использовались на четвертом этапе для U–Pb (Pb–Pb) датирования. Pb–Pb метод в настоящее время можно считать одним из ведущих способов получения стратиграфически значимых возрастов формирования древних осадочных пород (Moorbath et al., 1987; Jahn et al., 1990; Smith et al., 1994; Babinski et al., 1995, 2007; Russell et al., 1996; Овчинникова и др., 1998, 2000, 2007, 2012; Семихатов и др., 2000, 2003; Bolhar et al., 2002; Кузнецов и др., 2003, 2008; Sarangi et al., 2004; Каурова и др., 2010; Kuznetsov et al., 2013; Romero et al., 2013; Горохов и др., 2019, 2021, 2022).

Методика изучения U–Pb систематики карбонатных пород, примененная в настоящей работе, была недавно опубликована и включает два варианта, в одном из которых (Горохов и др., 2019) в качестве материала для исследования используются валовые карбонатные составляющие пород (ВСС – bulk carbonate constituent), а в другом (Горохов и др., 2022; Васильева, 2022) – карбонатные фракции этих пород (L – leachates), полученные методом ступенчатого растворения в 0.5N  $\text{HBr}$ .

В первом варианте методики измельченные образцы обрабатывали 0.5N  $\text{HBr}$  при комнатной температуре до полного растворения карбонатного материала и анализировали полученные растворы. Во втором варианте – исследовали U–Pb систематику фракций, полученных шестиступенчатым растворением карбонатной составляющей пород. К порошкообразным навескам (около 1 г) изучаемых образцов последовательно добавляли по 6–8 мл 0.5N  $\text{HBr}$  при комнатной температуре. Каждая порция бромистоводородной кислоты предназначалась для растворения 15–20% карбонатного материала. Процедуру ступенчатого растворения, приводившую к получению растворенных фракций  $\text{L}(\text{U}–\text{Pb})_n$ , заканчивали по достижению полного перехода карбонатной составляющей образца в раствор. Растворы, отвечающие индивидуальным фракциям, центрифугировали и переносили в бюксы. Остатки трижды промывали ультрачистой  $\text{H}_2\text{O}$  (с центрифугированием), высушивали в течение четырех часов при температуре  $70^\circ\text{C}$ , затем взвешивали вместе с посудой не раньше, чем через сутки после высушивания. После получения последней фракции ступенчатого растворения нерастворенный в 0.5N  $\text{HBr}$  сили-

катный остаток взвешивали и его вес вычитали из общей навески пробы.

Первый вариант методики предусматривал определение в полученных растворах содержаний U и Pb и изотопного состава Pb, второй — определение только изотопного состава Pb (Frei et al., 1997; Овчинникова и др., 1998, 2000, 2012; Каурова и др., 2010). Для анализа ВСС каждый раствор делили на две аликвоты, одна из которых предназначалась для измерения изотопного состава Pb, а другая — для определения содержаний U и Pb с использованием смешанного индикатора  $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$ . Для выделения U использовали экстракционную смолу UTEVA SPEC, а для выделения Pb (как в ВСС, так и во фракциях ступенчатого растворения) — ионообменную смолу Bio-Rad 1 × 8 (100–200 меш) в 0.5N HBr (Manhes et al., 1978; Овчинникова и др., 1998, 2012).

Изотопные составы U и Pb измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов. Измеренные изотопные отношения Pb были исправлены на коэффициент фракционирования, установленный путем многократного измерения изотопного состава Pb в стандарте NIST SRM 982 и равный 0.13% на единицу массы. Уровень лабораторных загрязнений, определявшийся холостыми опытами, не превышал для U 0.01 нг, а для Pb 0.08 нг. Обработку первичных изотопных данных проводили с использованием программы (Мельников, 2010), а вычисление параметров изохрон — с использованием программы ISOPLOT (Ludwig, 2003). Погрешности вычисленных значений возраста всюду в этой статье даны на уровне  $\pm 2\sigma$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Химический состав карбонатных пород*

Химический состав изученных карбонатных пород камовской серии приведен в табл. 1. Содержания Ca и Mg в образцах представлены в весовых %, а концентрации Mn, Fe и Sr — в мкг/г. Большая часть образцов представлена доломитами, небольшое количество известняков с примесью Mg (2–4%) присутствует лишь в мадринской свите. Доля некарбонатной составляющей (терригенной примеси — кварца и глинистых минералов) в карбонатных породах варьирует от 0 до 20%.

Содержания Mn и Fe в известняках мадринской свиты колеблются в интервалах 170–610 мкг/г и 2150–4190 мкг/г соответственно. В доломите этой свиты содержание Mn составляет 330 мкг/г, а Fe — 5700 мкг/г. В остальных изученных свитах камовской серии, сложенных исключительно доломитами, концентрации Mn составляют: в юрубченской — 69–210 мкг/г, в куюмбинской — 51–160 мкг/г и в вингольдинской — 125–220 мкг/г. Концентрации

Fe в этих же свитах составляют: в юрубченской — 1070–2640 мкг/г, в куюмбинской — 850–2370 мкг/г и в вингольдинской — 890–2010 мкг/г.

Содержание Sr в известняках мадринской свиты варьирует в интервале 79–154 мкг/г, в доломите оно составляет 98 мкг/г. В доломитах остальных свит камовской серии содержания Sr ниже его содержаний в мадринском доломите и близки между собой, варьируя в интервале 28–58 мкг/г.

Полученные концентрации согласуются с содержаниями Mn, Fe и Sr в карбонатных породах осадочного происхождения в разрезах рифея Сибирской платформы (Горохов и др., 1995, 2019, 2021, 2022; Семихатов и др., 2002; Кузнецов и др., 2019).

### *Rb–Sr систематика в карбонатных породах*

Отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , полученные с помощью методики однократного выщелачивания, варьируют в байкитских известняках — от 0.70533 до 0.70806, в доломитах — от 0.70550 до 0.71019 (табл. 1). Эти диапазоны значительно шире свойственных морской воде раннерифейского океана (0.7046–0.7051, Кузнецов и др., 2014) и свидетельствуют о том, что исходный изотопный состав Sr карбонатных осадков значительно изменился в ходе процессов эпигенеза.

Очевидно, что рутинная методика химической подготовки образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа (McArthur, 1994; Горохов и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007; Chen et al., 2022) в случае образцов карбонатных пород камовской серии оказалась недостаточной для получения первичного карбонатного материала, пригодного для применения в Sr-изотопных хемотратиграфических исследованиях. Однако именно она позволила значительно сократить список перспективных образцов в имеющейся коллекции, и начать их детальное Rb–Sr изучение с применением двухступенчатого растворения.

Методика двухступенчатого растворения образцов (Li et al., 2011; Горохов и др., 2018, 2022), несмотря на ее сравнительно высокую трудоемкость, оказалась значительно более эффективной для изучения Rb–Sr систематики карбонатных пород и, как будет показано ниже, позволила реально выделить для исследования материал, отражающий исходные Sr-хемотратиграфические характеристики карбонатных осадков камовской серии Байкитского поднятия. Тем не менее, еще раз подчеркнем — результаты, полученные на первом этапе исследований с применением методики однократного выщелачивания, были очень важны, так как они способствовали серьезному сокращению объема последующей работы за счет использования в этом последующем изучении только

**Таблица 1.** Химический состав и результаты предварительной оценки изотопного состава стронция в карбонатных породах камовской серии

Номер образца	Порода*	НС**, %	Ca, %	Mg, %	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г	Mn/Sr	Fe/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измер.
Вингольдинская свита										
<i>K211-2500</i>	<i>Д</i>	<i>0.9</i>	<i>21.1</i>	<i>12.7</i>	<i>220</i>	<i>1550</i>	<i>56</i>	<i>4.0</i>	<i>27.6</i>	<i>0.70550</i>
K211-2640	Д	0.9	21.5	12.8	125	890	40	3.1	22.0	0.70668
K229-2708	Д	1.2	20.4	11.1	220	1470	42	5.4	35.3	0.70740
КД2-2519	Д	2.8	24.2	14.8	200	1660	58	3.4	28.5	0.70615
КД2-2563	Д	7.0	21.9	13.4	170	1820	56	3.1	32.5	0.70655
КД2-2571	Д	4.2	22.0	13.6	185	2010	46	4.0	43.3	0.70655
КД2-2704	Д	2.0	23.0	14.0	205	1270	54	3.8	23.6	0.70641
Куюмбинская свита										
<i>K214-2451</i>	<i>Д</i>	<i>1.0</i>	<i>21.6</i>	<i>12.9</i>	<i>65</i>	<i>850</i>	<i>35</i>	<i>1.9</i>	<i>24.1</i>	<i>0.70634</i>
K214-2573	Д	1.2	20.3	11.8	51	1170	35	1.5	33.3	0.70840
K220-2363	Д	0.4	22.3	13.8	110	1840	37	2.9	49.4	0.71019
K220-2422	Д	0.2	22.7	13.8	115	2370	28	4.1	84.4	0.70906
K237-2621	Д	2.6	21.6	12.7	125	2090	41	3.0	51.1	0.70911
K237-3010	Д	0.0	20.4	12.1	160	2150	33	4.9	66.2	0.70818
Юрубченская свита										
<i>K215-2592</i>	<i>Д</i>	<i>0.5</i>	<i>20.6</i>	<i>12.1</i>	<i>145</i>	<i>1070</i>	<i>40</i>	<i>3.6</i>	<i>26.9</i>	<i>0.70562</i>
<i>K215-2613</i>	<i>Д</i>	<i>0.9</i>	<i>20.4</i>	<i>11.9</i>	<i>155</i>	<i>1730</i>	<i>39</i>	<i>3.9</i>	<i>43.9</i>	<i>0.70596</i>
<i>K215-2680</i>	<i>Д</i>	<i>0.9</i>	<i>20.6</i>	<i>12.5</i>	<i>110</i>	<i>1250</i>	<i>44</i>	<i>2.5</i>	<i>28.4</i>	<i>0.70617</i>
K215-2795	Д	0.9	18.6	11.1	69	1140	34	2.1	33.9	0.70692
<i>K215-2800</i>	<i>Д</i>	<i>0.9</i>	<i>22.8</i>	<i>14.1</i>	<i>210</i>	<i>2640</i>	<i>44</i>	<i>4.8</i>	<i>60.1</i>	<i>0.70618</i>
Мадринская свита										
K205-2542	Д	0.6	20.6	12.3	330	5700	98	3.4	58.1	0.71175
K237-3353	И	2.2	36.5	2.9	390	4190	79	4.9	52.7	0.70670
K237-3432	И	20.0	30.1	2.1	170	2150	81	2.1	26.5	0.70806
K305-2454	И	10.7	42.4	2.0	610	2870	134	4.5	21.4	0.70743
<i>K305-2466</i>	<i>И</i>	<i>2.0</i>	<i>48.1</i>	<i>2.4</i>	<i>300</i>	<i>3090</i>	<i>154</i>	<i>2.0</i>	<i>20.0</i>	<i>0.70533</i>

\* И – известняк, Д – доломит. \*\*НС – некарбонатная составляющая (нерастворимый остаток, вес. %). Курсивом выделены результаты для образцов с минимальными значениями отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , признанных перспективными для последующего изучения методом ступенчатого растворения.

наиболее перспективных образцов рифейских известняков и доломитов с минимальными значениями измеренного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в каждой исследуемой свите.

Такие образцы с низкими измеренными отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  обнаружены в ходе однократного выщелачивания на предварительном этапе изучения Rb–Sr изотопной систематики в мадринской (0.70533), юрубченской (0.70562, 0.70596, 0.70617 и 0.70618), куюмбинской (0.70634) и вингольдинской (0.70550) свитах (табл. 1). Всего в изученных рифейских свитах найдено 7 таких образцов (табл. 2). Следует отметить, что большая часть образцов с минимальными значениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  характеризуется сохранными первично-

осадочными текстурами и выделяется среди прочих образцов соответствующих карбонатных пачек небольшой долей силикатной примеси и сравнительно низкими (кроме обр. K215-2800) отношениями Mn/Sr и Fe/Sr.

При использовании методики двухступенчатого растворения доли карбонатного материала, переходящего в раствор во фракциях  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_1$  и  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_2$  (на первой и второй ступенях обработки 0.2N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), составляют 28.8–34.0 и 33.0–40.9% соответственно (табл. 2). Обращает на себя внимание систематическое различие содержания Sr во фракциях ступенчатого растворения, причем для всех изученных образцов доломитов эти содержания в  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_2$  меньше, чем в  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_1$ .

Таблица 2. Rb–Sr аналитические данные для карбонатных пород Байкитского поднятия

Номер образца	Свита	Фракция	Доля фракции, %	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измер.	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$
K211-2500	Вингольдинская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	28.8	0.142	47.8	0.0265	0.70606	0.70548
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	34.9	0.162	41.7	0.0112	0.70521	<i>0.70497</i>
K214-2451	Куюмбинская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	30.6	0.181	21.4	0.0245	0.70712	0.70659
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	33.0	0.122	19.1	0.0185	0.70580	<i>0.70540</i>
K215-2592	Юрубченская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	31.2	0.151	32.2	0.0136	0.70614	0.70585
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	35.9	0.187	24.7	0.0219	0.70503	<i>0.70456</i>
K215-2613	Юрубченская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	32.0	0.116	29.6	0.0113	0.70729	0.70704
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	38.4	0.083	22.4	0.0107	0.70501	<i>0.70478</i>
K215-2680	Юрубченская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	31.6	0.200	35.8	0.0161	0.70821	0.70786
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	36.6	0.205	27.0	0.0219	0.70495	<i>0.70448</i>
K215-2800	Юрубченская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	29.9	0.197	34.1	0.0167	0.70914	0.70878
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	37.4	0.123	24.6	0.0144	0.70625	<i>0.70594</i>
		L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	30.5	0.226	42.2	0.0155	0.70929	0.70896
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	40.9	0.138	26.4	0.0151	0.70629	<i>0.70596</i>
K305-2466	Мадринская	L(Rb–Sr) <sub>1</sub>	34.0	0.350	148	0.0068	0.70581	0.70567
		L(Rb–Sr) <sub>2</sub>	37.5	0.311	147	0.0061	0.70490	<i>0.70477</i>

Примечания. Столбец “Доля фракции, %” содержит долю растворенного карбонатного вещества, перешедшего во фракцию в ходе двухступенчатого растворения. Первичное отношение ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>0</sub> для всех образцов вычислено в предположении их возраста 1500 млн лет. Курсивом выделены значения первичных отношений, признанные пригодными для хеомстратиграфических реконструкций. Все образцы в таблице – доломиты за исключением обр. K305-2466, представляющего известняк.

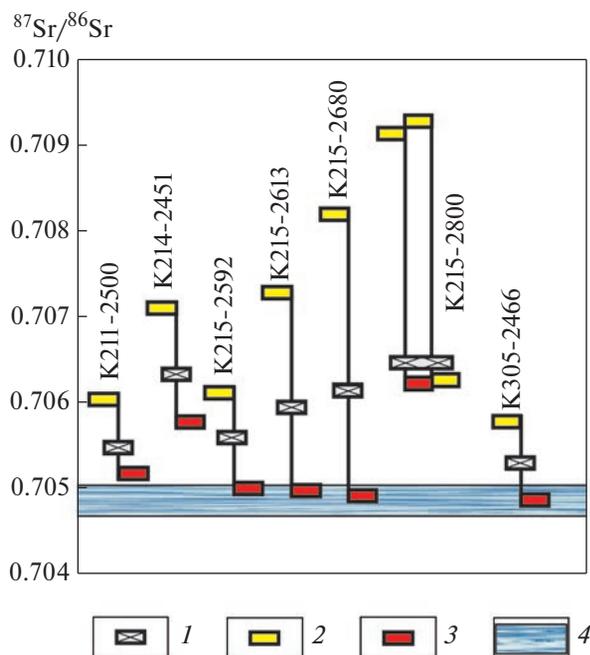
Упомянутое различие, впрочем, невелико, не превышает 30% и не коррелировано с различиями содержаний Rb и отношений Rb/Sr во фракциях L(Rb–Sr)<sub>1</sub> и L(Rb–Sr)<sub>2</sub>. Однако такая зональность позволяет предполагать разную геохимическую историю поверхностных и глубинных слоев карбонатных зерен доломитов, представленным веществом первой – L(Rb–Sr)<sub>1</sub> и второй – L(Rb–Sr)<sub>2</sub> ступеней растворения. Это предположение находит свое подтверждение в том, что для всех образцов карбонатных пород камовской серии, изученных методом двухступенчатого растворения, измеренные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во фракциях L(Rb–Sr)<sub>2</sub> значительно ниже, чем во фракциях L(Rb–Sr)<sub>1</sub>, фиксирующих изменение исходного изотопного состава Sr карбонатных осадков в ходе процессов эпигенеза (рис. 3).

Все величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во фракциях L(Rb–Sr)<sub>2</sub> меньше и по сравнению с результатами однократного выщелачивания (рис. 3): для известняка мадринской свиты значение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во фракции L(Rb–Sr)<sub>2</sub> составляет 0.70490 (результат однократного выщелачивания – 0.70533), для доломитов юрубченской свиты получены значения 0.70495–0.70503 (однократное выщелачивание 0.70562–0.70617), куюмбинской –

0.70580 (0.70634) и вингольдинской – 0.70521 (0.70550). Эти значения характеризуют наименее измененный карбонатный материал, близки к опубликованным результатам для карбонатных пород камовской серии (Хабаров, Варакина, 2011) и к величинам в раннерифейском океане (Кузнецов и др., 2014). Однако в контексте настоящей статьи очень важно, что процедура ступенчатого растворения способствовала главной цели предпринятого исследования – выбору из имеющейся коллекции наименее измененных образцов, перспективных для успешного U–Pb датирования.

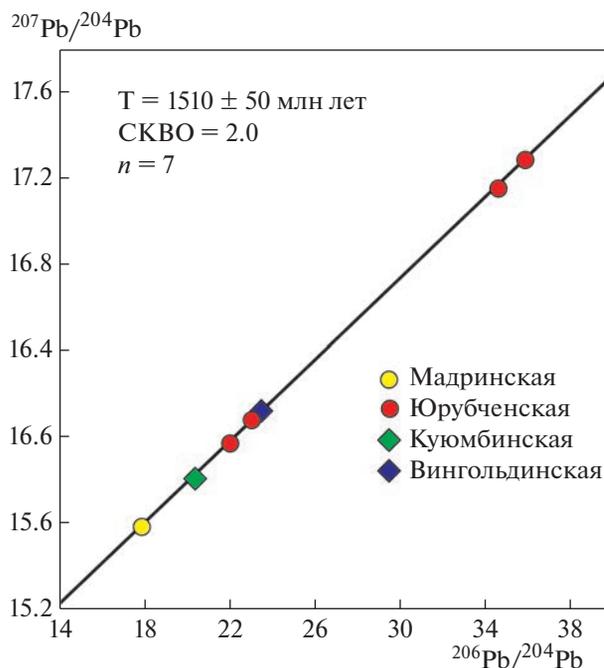
#### *U–Pb систематика и Pb–Pb возраст карбонатных пород*

Результаты изучения U–Pb изотопной систематики для валовых карбонатных составляющих (BCC – bulk carbonate constituent) семи образцов камовской серии: мадринской (обр. K305-2466), юрубченской (обр. K215-2592, K215-2613, K215-2680, K215-2800), куюмбинской (обр. K214-2451) и вингольдинской (обр. K211-2500) свит, выбранных для изотопного датирования, приведены в табл. 3, а для фракций шестиступенчатого растворения образцов доломитов юрубченской (обр. K215-2592 и K215-2613) свиты – в табл. 4.



**Рис. 3.** Вариации отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во фракциях ступенчатого растворения и валовых карбонатных составляющих доломитов из нижних горизонтов камовской серии (мадринская, юрубченская, куюмбинская и вингольднская свиты). 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов, 2 – эпигенетическая фракция  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_1$ , 3 – обогащенная первичная фракция  $L(\text{Rb}-\text{Sr})_2$ , 4 – морская вода раннего рифея (Кузнецов и др., 2014).

На графике в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (рис. 4) фигуративные точки, представляющие валовые карбонатные составляющие упомянутых семи образцов, располагаются вдоль прямой линии, наклон которой отвечает Pb–Pb возрасту  $1510 \pm 50$  млн лет (Горохов и др., 2021). Величина среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО = 2.0) для этой зависимости показывает, что разброс точек относительно прямой линии не превышает размер аналитических погрешностей и предоставляет возможность счи-



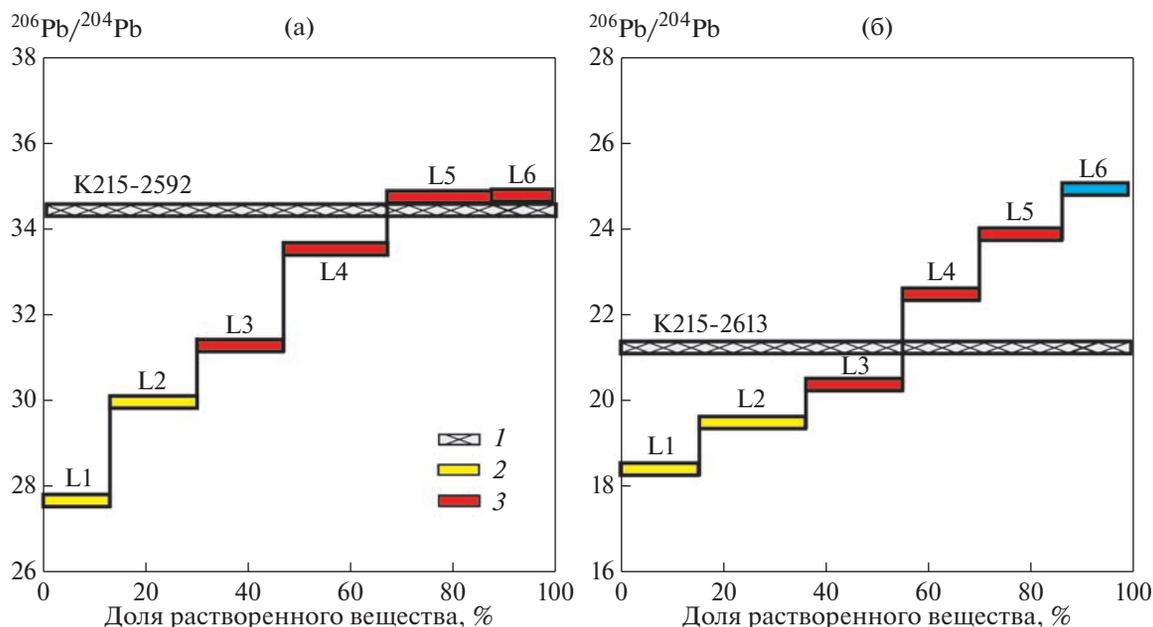
**Рис. 4.** Pb–Pb изохрона для нижних горизонтов камовской серии (мадринская, юрубченская, куюмбинская и вингольднская свиты), построенная по точкам валовых карбонатных составляющих изученных пород (Горохов и др., 2021).

тать эту линейную последовательность изохроной, датирующей время раннего диагенеза карбонатных осадков (Jahn, Cuvelier, 1994). Однако результаты проведенного изучения Rb–Sr систематики карбонатной составляющей образцов, использованных в данном случае для изотопного датирования, не позволяют безапелляционно принять такое решение в связи с тем, что каждый из этих образцов составлен двумя фазами, различными по химическому составу и, возможно, по возрасту формирования. Поэтому для того, чтобы определение возраста было по возможности корректным, его следует проводить, отбросив

**Таблица 3.** U–Pb аналитические данные для валовых карбонатных составляющих в изученных образцах камовской серии

Номер образца	Свита	U, мкг/г	Pb, мкг/г	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
K211-2500	Вингольднская	0.111	0.500	15.26	23.423	16.109	38.957
K214-2451	Куюмбинская	0.023	0.463	3.29	20.441	15.825	39.014
K215-2592	Юрубченская	0.200	0.255	61.6	34.569	17.150	38.219
K215-2613	Юрубченская	0.104	0.368	19.13	23.195	16.097	37.811
K215-2680	Юрубченская	0.171	0.834	13.65	22.039	15.991	38.075
K215-2800	Юрубченская	0.296	0.436	54.2	35.731	17.296	38.613
K305-2466	Мадринская	0.020	0.743	1.67	17.898	15.617	38.325

Примечания. Все образцы в таблице – доломиты за исключением обр. K305-2466, представляющего известняк.



**Рис. 5.** Вариации отношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  во фракциях ступенчатого растворения (с L1 по L6) доломитов юрубченской свиты в зависимости от доли растворенного вещества. (а) – обр. K215-2592, (б) – обр. K215-2613. 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов; 2 – вторичные (эпигенетические) фракции; 3 – обогащенные первичные фракции.

измененный материал и принимая во внимание только результаты, полученные методом ступенчатого растворения для первичного материала карбонатных пород.

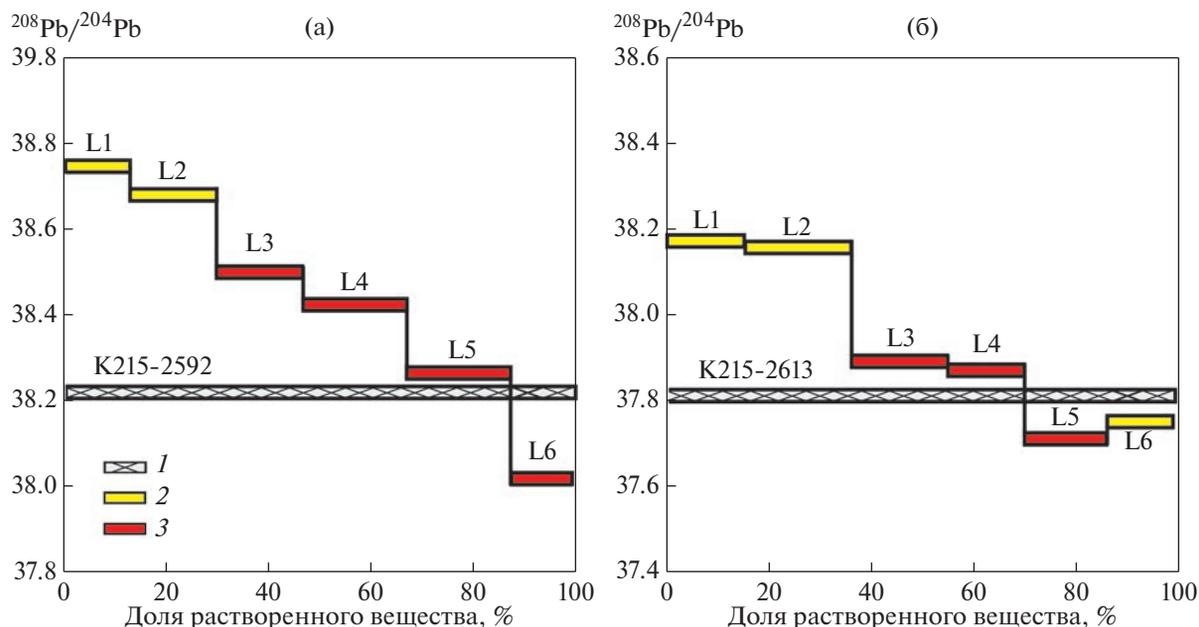
На рис. 5, где показаны результаты ступенчатого растворения доломитов юрубченской свиты (обр. K215-2592 и K215-2613) в 0.5N HBr, прежде

всего, обращают на себя внимание не слишком большие, но однонаправленные вариации отношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  в карбонатном материале образцов, растворяющемся в последовательных порциях бромистоводородной кислоты одной и той же концентрации. Очевидно, это вызвано различием растворимости карбонатных фаз в пределах поверхност-

**Таблица 4.** Содержания и изотопные составы свинца во фракциях доломитов юрубченской свиты, полученных методом ступенчатого растворения

Номер образца	Фракция	Доля фракции, %	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
K215-2613	L(U–Pb) <sub>1</sub>	15	18.427	15.630	38.177
	L(U–Pb) <sub>2</sub>	21	19.490	15.738	38.155
	L(U–Pb) <sub>3</sub>	19	20.390	15.828	37.893
	L(U–Pb) <sub>4</sub>	15	22.501	16.031	37.864
	L(U–Pb) <sub>5</sub>	16	23.889	16.178	37.704
	L(U–Pb) <sub>6</sub>	13	24.971	16.304	37.750
K215-2592	L(U–Pb) <sub>1</sub>	13	27.689	16.524	38.749
	L(U–Pb) <sub>2</sub>	17	29.976	16.737	38.685
	L(U–Pb) <sub>3</sub>	17	31.292	16.844	38.502
	L(U–Pb) <sub>4</sub>	20	33.526	17.058	38.429
	L(U–Pb) <sub>5</sub>	20	34.729	17.182	38.273
	L(U–Pb) <sub>6</sub>	13	34.750	17.188	38.021

Примечания. Столбец “Доля фракции, %” содержит долю растворенного карбонатного вещества, перешедшего во фракцию в ходе шестиступенчатого растворения.



**Рис. 6.** Вариации отношения  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  во фракциях ступенчатого растворения (с L1 по L6) доломитов юрубченской свиты в зависимости от доли растворенного вещества. (а) – обр. K215-2592, (б) – обр. K215-2613. 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов; 2 – вторичные (эпигенетические) фракции; 3 – обогащенные первичные фракции.

ных слоев одного и того же образца из-за различия их химического состава и/или зональностью минеральных зерен (в направлении от поверхности к их глубинным частям) в результате постседиментационного контакта карбонатных пород с варьирующими по составу эпигенетическими флюидами.

Интересной особенностью образцов доломитов K215-2592 и K215-2613 является едва заметное, но устойчивое изменение отношения  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  в последовательных фракциях ступенчатого растворения обоих рассматриваемых образцов (рис. 6), для объяснения которого требуется значительно больше информации, чем существует для изучаемых пород в настоящее время. Одной из причин этого изменения могло бы быть, например, различие отношений  $\text{Th}/\text{Pb}$  в первичном материале карбонатных осадков и доломитизирующих (или эпигенетических) флюидах, а другой – просто неодинаковый изотопный состав  $\text{Pb}$  в тех и других.

Доля измененного материала, в принятом варианте изучения  $\text{Rb}-\text{Sr}$  систематики методом двухступенчатого растворения, составляет около одной трети массы каждого из изученных образцов и отвечает фракциям  $\text{L}(\text{Rb}-\text{Sr})_1$ . В рамках шестиступенчатого растворения, примененного в настоящей работе для изучения  $\text{U}-\text{Pb}$  систематики, этот материал содержится во фракциях  $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_1-\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_2$ . Таким образом, для вычисления возраста карбонатных пород юрубченской свиты представляется целесообразным использо-

вать фракции ступенчатого растворения, начиная с  $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3$ . Однако нанесение соответствующих точек для образцов K215-2592 и K215-2613 на график в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (рис. 7) показывает, что точка фракции  $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_6$  обр. K215-2613 значительно отклоняется от прямой линии. Такие отклонения точек последних фракций при анализе карбонатных пород неоднократно фиксировались в литературе (Овчинникова и др., 2000, 2012) и обычно связываются с контаминацией этих фракций в результате частичного растворения остатка, сложенного некарбонатной составляющей изучаемых пород. Исключив эту точку из рассмотрения и используя для вычисления  $\text{Pb}-\text{Pb}$  изохронного возраста фракции  $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3-\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_6$  и  $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3-\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_5$  образцов K215-2592 и K215-2613 соответственно, получаем для юрубченской свиты камовской серии значение  $1501 \pm 23$  млн лет ( $\text{СКВО} = 1.4$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная выше последовательность процедур для изучения  $\text{Rb}-\text{Sr}$  и  $\text{U}-\text{Pb}$  систем в карбонатных породах камовской серии включала: 1) поиск образцов с наименьшими отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  на основе предварительного  $\text{Rb}-\text{Sr}$  изучения имеющейся коллекции с использованием рутинной процедуры однократного выщелачивания в  $0.1\text{N CH}_3\text{COOH}$ ; 2) детальное изучение  $\text{Rb}-\text{Sr}$  систематики в выбранных образцах с применением

двухступенчатого растворения в 0.2N CH<sub>3</sub>COOH и получение фракций L(Rb–Sr)<sub>1</sub> и L(Rb–Sr)<sub>2</sub>; 3) контрольный анализ изотопного состава Pb в этих образцах для получения предварительного значения их возраста и 4) детальное изучение U–Pb систематики карбонатных пород с применением шестиступенчатого растворения в 0.5N HBr, приводящего к получению шести растворенных фракций L(U–Pb)<sub>1</sub>–L(U–Pb)<sub>6</sub> для каждого из избранных образцов. Важно отметить, что только две из перечисленных процедур (2 и 4) позволяют получить для изучаемых пород качественно новую хеомстратиграфическую и геохронологическую информацию. Две другие процедуры (1 и 3) являются лишь вспомогательными, способствующими выбору перспективных образцов для последующего их изучения методом ступенчатого растворения.

В итоге, проведенная работа наряду с получением данных, пригодных для осуществления Sr-хеомстратиграфических построений, позволила выполнить прямое Pb–Pb датирование избранных горизонтов камовской серии, сложенных доломитами, пополнив серию предшествующих исследований подобных докембрийских пород (Овчинникова и др., 2000, 2007; Горохов и др., 2022). Существенной особенностью изученных пород являются их интенсивные вторичные преобразования: силицификация, доломитизация, цементация, перекристаллизация, стилолитизация и карстификация (Вараксина, Хабаров, 2000; Багринцева и др., 2015; Vasileva et al., 2020). Возможно, что установленная Rb–Sr методом ступенчатого растворения геохимическая двухфазность этих пород полностью или частично связана с этими преобразованиями. Так или иначе, вследствие этой двухфазности, причину и время появления которой еще предстоит выяснить, U–Pb анализ изученных образцов породы в целом (валовых проб карбонатных пород) с представлением полученных результатов на графике в координатах <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb–<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb (Горохов и др., 2021) не вполне достаточен для датирования камовских карбонатных отложений. Завершающий (в рамках предложенной методики) результат определения возраста получается путем нанесения на этот график фигуративных точек, представляющих фракции, полученные шестиступенчатым растворением образцов карбонатных пород, с исключением из расчета двух первых фракций этого растворения, содержащих эпигенетически измененный карбонатный материал.

Таким образом, предложенный вариант методики ступенчатого растворения позволяет достичь намеченной цели – определить возраст рифейских доломитов чехла Байкитского поднятия. Тем не менее, этот вариант включает два довольно очевидных уязвимых момента.

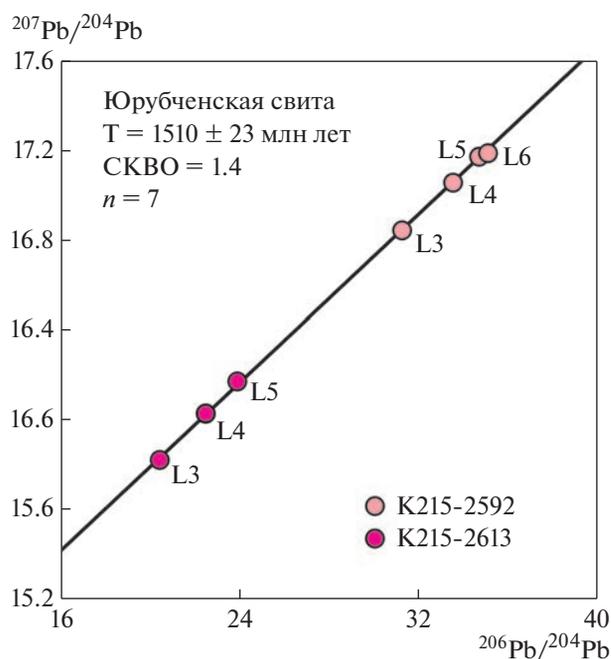


Рис. 7. Pb–Pb изохрона для фракций ступенчатого растворения доломитов юрубченской свиты (обр. K215-2592 и K215-2613) построена по фигуративным точкам обогащенных первичных карбонатных фракций. В обозначениях фракций оставлены только их номера, обозначения систем и номера образцов отсутствуют.

Первый из них заключается в том, что использованная методика по умолчанию подразумевает, что результат ступенчатого растворения определяется только количественным соотношением растворенного и нерастворенного материалов, но не зависит от химического состава воздействующего агента. Между тем, механизм растворения (выщелачивания) карбонатов пока не исследован, и применение при изучении Rb–Sr систематики уксусной кислоты, а при изучении U–Pb систематики – бромистоводородной кислоты может вызвать вопросы. В нашем случае выбор растворяющих кислот определялся в известной мере лабораторной традицией, вызванной необходимостью достижения чистоты реактивов и соответствующими лабораторными возможностями. Однако эта проблема несомненно заслуживает отдельного изучения.

Второй момент связан с количеством и соотношением ступеней растворения. При изучении Rb–Sr систематики и двухступенчатом растворении такое соотношение однозначно определяет выбор и тем самым качество и пригодность материала для дальнейших исследований. При изучении U–Pb систематики и многоступенчатом растворении этот аспект методики сохраняется и к нему в связи с микронеоднородностью карбонатного материала добавляется возможность уточне-

ния получаемого значения Pb—Pb возраста за счет увеличения количества ступеней растворения. В настоящей работе выбор количества и соотношения ступеней растворения при изучении Rb—Sr и U—Pb систематики, хотя и определялся опытом авторов и других исследователей, но фактически был в значительной степени произвольным, особенно при двухступенчатом растворении. Здесь увеличение количества ступеней растворения несомненно улучшило бы качество карбонатного материала, признаваемого «первичным», но привело бы и к значительному росту трудоемкости исследований. В конкретном случае для карбонатных пород камовской серии это могло бы уменьшить наблюдаемые небольшие и не систематические расхождения первичных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  между данными, полученными в настоящей работе, и данными предыдущих исследователей (Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011).

Как бы то ни было, проведенное прямое изотопное датирование нижних карбонатных свит камовской серии Байкитского поднятия с использованием процедур ступенчатого растворения приводит к Pb—Pb возрасту  $1501 \pm 23$  млн лет, уточняя ранее полученное (Горохов и др., 2021) значение и подтверждая вывод об отложении изученных свит в раннем рифее.

*Авторы благодарят А.Ю. Крамчанинова, выполнившего часть масс-спектрометрических изотопных анализов, и К.Ю. Васильеву за катодолупинесцентный анализ образцов. Авторы благодарят М.В. Шалдыбина, Б.Б. Кочнева и Н.И. Ветрову за плодотворное обсуждение рукописи, и научного редактора за его работу.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-05-00137).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багринцева Л.Н., Красильникова Н.Б., Сауткин Р.С. (2015) Условия формирования и свойства карбонатных коллекторов рифея Юрубчено-Тохомского месторождения. *Геология нефти и газа*. (1), 24–40.
- Баженова Т.К., Шапиро А.И., Васильева В.Ф., Вишневская Н.Б., Климова Л.И., Кунаева Н.Т., Туренкова Г.В., Богословский С.А., Рогозина Н.А. (2014) Масштабы нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции на юго-западе Сибирской платформы *Разведка и охрана недр*. (10), 12–17.
- Болдушевская Л.Н., Красильникова Н.Б., Рудая Г.Ю., Фадеева С.В., Самойленко В.В., Трушков П.В., Галиаскаров В.А., Наумов С.В. (2021) Углеродистая пачка в разрезе ирэмэкэнской толщи верхнего рифея Байкитской антеклизы. *Стратиграфия верхнего докембрия: проблемы и пути решения. Материалы VII Российской конференции по проблемам геологии докембрия (Санкт-Петербург, 21–24 сентября 2021 г)*. Санкт-Петербург: Свое издательство, 25–27.
- Вараксина И.М., Хабаров Е.М. (2000) Обстановки седиментации и постседиментационные изменения рифейских карбонатных отложений Курумбинского месторождения. *Геология нефти и газа*. (1), 28–36.
- Васильева И.М., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Ризванова Н.Г. (2022) Применение метода ступенчатого растворения для уточнения Pb—Pb возраста карбонатных пород камовской серии (Байкитская антеклиза Сибирской платформы). *Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии (Санкт-Петербург, 7–10 июня 2022 г)*. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 30–32.
- Виноградов В.И., Корж М.В., Сорокина И.Э., Буякайте М.И., Кулешов В.Н., Постельников Е.С., Пустыльников А.М. (1998) Изотопные признаки эпигенетических преобразований довендских отложений осадочного чехла Байкитского поднятия, Сибирская платформа. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 268–279.
- Горохов И.М. (1996) Диагенез карбонатных осадков: геохимия рассеянных элементов и изотопов стронция. *Литология и палеогеография*. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского Университета. (4), 141–164.
- Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. (1995) Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 3(1), 3–33.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Липенков Г.В., Дубинина Е.О., Бигун И.В. (2018) Карбонатные породы пограничных рифей-вендских отложений Анабарского поднятия: изотопная ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) систематика и хемостратиграфические следствия *ДАН*. 482(4), 434–438.)
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Васильева И.М., Ризванова Н.Г., Липенков Г.В., Дубинина Е.О. (2019) Раннерифейская билляхская серия Анабарского поднятия, Северная Сибирь: изотопная C—O геохимия и Pb—Pb возраст доломитов. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 27(5), 19–35.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Крамчанинов А.Ю., Ризванова Н.Г., Константинова Г.В. (2021) Pb—Pb-возраст карбонатных пород камовской серии, Байкитская антеклиза Сибирской платформы. *ДАН. Науки о Земле*. 500(1), 12–17.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Константинова Г.В., Дубинина Е.О., Липенков Г.В., Ризванова Н.Г. (2022) Изотопные составы Sr и Pb в доломитах нижнерифейской билляхской серии Анабарского поднятия: метод ступенчатого растворения в хемостратиграфии и геохронологии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 30(4), 22–51.
- Гутина О.В. (2021) Макет региональной стратиграфической схемы рифейских отложений юго-западной части Сибирской платформы (в пределах Красноярского края). *Стратиграфия верхнего докембрия: проблемы и пути решения. Материалы VII Российской конференции по проблемам геологии докембрия (Санкт-Петербург,*

- 21–24 сентября 2021 г.). Санкт-Петербург: Свое издательство, 50–52.
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Иванова Н.А., Масленников М.А., Пустыльников В.В., Турченко Т.Л., Наговицин К.Е. (2019) Rb–Sr-возраст рифейских глауконитов камовской серии, Байкитская антеклиза Сибирской платформы. *ДАН*. **488**(1), 52–57.
- Каурова О.К., Овчинникова Г.В., Горохов И.М. (2010) U–Th–Pb систематика докембрийских карбонатных пород: определение возраста формирования и преобразования карбонатных осадков. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **18**(3), 27–44.
- Конторович А.Э., Изосимова А.Н., Конторович А.А., Хабаров Е.М., Тимошина И.Д. (1996) Геологическое строение и условия формирования гигантской Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазонакопления в верхнем протерозое Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **37**(8), 166–195.
- Краевский Б.Г., Пустыльников А.М. (1995) Седиментационная модель рифейских отложений Юрубчено-Тохомской зоны как основа корреляции. *Результаты работ по программе “Поиск” за 1992–1993 гг.* Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 87–90.
- Краевский Б.Г., Пустыльников А.М., Кринин В.А., Краевская М.К., Леднева Е.А. (1991) Новые данные по стратиграфии рифейских отложений Байкитской антеклизы. *Геология и геофизика*. (6), 103–110.
- Краевский Б.Г., Якшин М.С., Наговицин К.Е. (2018) Региональная стратиграфическая схема рифейских отложений западной части Сибирской платформы. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. (5), 4–14.
- Кренцлер Б.Б., Левченко И.Г. (1985) Рифейские отложения Байкитской антеклизы и Катангской седловины. *Региональная стратиграфия нефтегазоносных провинций Сибири*. Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 42–49.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Семихатов М.А., Мельников Н.Н., Козлов В.И. (1997) Изотопный состав стронция в известняках инзерской свиты стратотипа верхнего рифея, Южный Урал. *ДАН*. **353**(2), 249–254.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В. (2003) Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) *ДАН*. **391**(6), 794–798.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Каурова О.К., Эльмис Р. (2005) Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 227–249.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2008) Sr изотопная характеристика и Pb–Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16**(2), 16–34.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. (2014) Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда). *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **22**(6), 3–25.
- Кузнецов А.Б., Кочнев Б.Б., Васильева И.М., Овчинникова Г.В. (2019) Верхний рифей Енисейского кряжа: Sr-хемотратиграфия и Pb–Pb возраст известняков тунгусикской и ширококинской серий. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **27**(5), 46–62.
- Мельников Н.В., Якшин М.С., Шишкин Б.Б., Ефимов А.О., Карлова Г.А., Килина Л.И., Константинова Л.Н., Кочнев Б.Б., Краевский Б.Г., Мельников П.Н., Наговицин К.Е., Постников А.А., Рябкова Л.В., Терлеев А.А., Хабаров Е.М. (2005) Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Новосибирск: Академич. изд-во “Гео”, 428 с.
- Мельников Н.Н. (2010) Эффективность метода двойного изотопного разбавления при масс-спектрометрическом анализе свинца для геохронологии. *Геохимия*. (8), 876–886.
- Mel’nikov N.N. (2010) Efficiency of the Double Spiking Technique in Pb Mass Spectrometric Analysis for Geochronology. *Geochem. Int.* **48**(8), 825–834.
- Наговицин К.Е., Станевич А.М., Корнилова Т.А. (2010) Стратиграфическое положение и возраст высокоорганизованных биот с *Tarrania* в Сибири. *Геология и геофизика*. **51**(11), 1531–1538.
- Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири (1994). (Под ред. Конторовича А.Э.). Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС. (6), 53 с.
- Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Беляцкий Б.В., Васильева И.М., Левский Л.К. (1995) U–Pb систематика докембрийских карбонатов: рифейская сухотунгусинская свита Туруханского поднятия Сибири. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 525–536.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Гороховский Б.М., Левский Л.К. (1998) U–Pb систематика карбонатных пород протерозоя: инзерская свита стратотипа верхнего рифея (Южный Урал). *Стратиграфия. Геологическая Корреляция*. **6**(4), 20–31.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Гороховский Б.М., Левский Л.К. (2000) Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с открытыми U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **8** (6), 3–19.
- Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Васильева И.М., Горохов И.М., Каурова О.К., Подковыров В.Н., Гороховский Б.М. (2001) Pb–Pb возраст известняков среднерифейской малгинской свиты, Учуро-Майский регион Восточной Сибири. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **9**(6), 3–16.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М., Васильева И.М., Гороховский Б.М. (2007) Pb–Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туло-

- мозерская свита Юго-Восточной Карелии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **15**(4), 20-33.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Турченко Т.Л. (2008) Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16**(2), 35-40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Летникова Е.Ф., Гороховский Б.М. (2012) U-Pb возраст и Sr-изотопная характеристика надтиллитовых известняков неопротерозойской цаганоломской свиты, бассейн р. Дзабхан, Западная Монголия. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **20**(6), 28-40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2013) Pb-Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. *ДАН*. **451**(4), 430-434.
- Пузанов Л.С. (1962) О характере сочленения Енисейского кряжа с прилегающими структурами Сибирской платформы. *Советская геология*. (5), 135-139.
- Пустыльников А.М., Краевский Б.Г., Вотинцев А.Н., Ларичев А.И. (1991) Стратиграфия, литолого-петрографические особенности и нефтегазоносность рифейских отложений ЮТЗ. *Строение резервуаров в карбонатных отложениях Сибирской платформы*. Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 120-128.
- Семихатов М.А., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Подковыров В.Н. (2000) Изотопный возраст границы среднего и верхнего рифея: Pb-Pb геохронология карбонатных пород лахандинской серии, Восточная Сибирь. *ДАН*. **372**(2), 216-221.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Константинова Г.В., Мельников Н.Н., Подковыров В.Н., Кутявин Э.П. (2002) Низкое отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в гренвилльском и постгренвилльском палеоокеане: определяющие факторы. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **10**(1), 3-46.
- Семихатов М.А., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Каурова О.К., Петров П.Ю. (2003) Pb-Pb изохронный возраст и Sr-изотопная характеристика верхнеюдомских карбонатных отложений (венд Юдомо-Майского прогиба, Восточная Сибирь). *ДАН*. **393**(1), 83-87.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. (2009) Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и S-изотопные характеристики карбонатных пород. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **17**(6), 17-45.
- Сочава А.В., Подковыров В.Н., Виноградов Д.П. (1996) Вариации изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах венда-нижнего кембрия Уринского антиклинория (юг Сибирской платформы). *Литология и полезные ископаемые*. (3), 279-289.
- Трофимук А.А. (1992) *Куюмбо-Юрубчено-Тайгинское газонефтяное месторождение – супергигант Красноярского края*. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 60 с.
- Хабаров Е.М., Варакина И.В. (2011) Строение и обстановки формирования мезопротерозойских нефтегазоносных карбонатных комплексов запада Сибирского кратона. *Геология и геофизика*. **52** (8), 1173-1198.
- Хабаров Е.М., Морозова И.П., Пономарчук В.А., Травин А.Н., Нехаев А.Ю. (1998) Корреляция и возраст нефтегазоносных рифейских отложений Байkitской антеклизы Сибирской платформы по изотопно-геохимическим данным. *ДАН*. **358**(3), 378-380.
- Хабаров Е.М., Пономарчук В.А., Морозова И.П., Травин А.Н. (1999) Изотопы углерода в рифейских карбонатных породах Енисейского кряжа. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **7**(6), 20-40.
- Хабаров Е.М., Пономарчук В.А., Морозова И.П., Варакина И.В., Сараев С.В. (2002) Вариации уровня моря и изотопного состава карбонатного углерода в рифейском бассейне западной окраины Сибирского кратона (Байkitская антеклиза). *Геология и геофизика*. **43**(3), 211-239.
- Харахинов В.В., Шленкин С.И. (2011) Нефтегазоносность докембрийских толщ Восточной Сибири на примере Куюмбинско-Юрубчено-Тохомского ареала нефтегазоаккумуляции. М.: Научный мир, 420 с.
- Хоментовский В.В., Наговицин К.Е. (1998) Неопротерозой запада Сибирской платформы *Геология и геофизика*. **39**(10), 1365-1376.
- Babinski M., Chemale F., Jr., Van Schmus W.R. (1995) The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilatero Ferrifero, Brazil. *Precambrian Res.* **72**(3-4), 235-245.
- Babinski M., Van Schmus W.R., Chemale F., Jr. (1999) Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism. *Chem. Geol.* **160**(3), 175-199.
- Babinski M., Vieira L.C., Trindade R.I.F. (2007) Direct dating of the Sete Lagoas cap carbonate (Bambuì Group, Brazil) and implications for the Neoproterozoic glacial events. *Terra Nova*. **19**(6), 401-406.
- Bailey T.R., McArthur J.M., Prince H., Thirwall M.F. (2000) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: wholerock analysis. *Chem. Geol.* **167**(3-4), 313-319.
- Bellefroid E.J., Planavsky N.J., Miller N.R., Brand U., Wang C. (2018) Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis. *Chem. Geol.* **497**, 88-99.
- Bolhar R., Hofmann A., Woodhead J., Hergt J., Dirks P. (2002) Pb- and Nd-isotope systematics of stromatolitic limestones from the 2.7 Ga Ngezi Group of the Belingwe Greenstone Belt: constraints on timing of deposition and provenance. *Precambrian Res.* **114**(3-4), 277-294.
- Chaudhuri S., Clauer N. (1993) Strontium isotope compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **57**(3), 429-437.

- Chen X., Zhou Y., Shields G.A. (2022) Progress towards an improved Precambrian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve. *Earth-Science Reviews*. **224**, 103869.
- Drever J.I. (1982) *The geochemistry of natural water*. Cambridge. Prentice Hall, 388 p.
- Frei R., Villa I.M., Nagler Th.F., Kramers J.D., Przybyłowicz V.J., Prozesky V.M., Hoffman B.A., Kamber B.S. (1997) Single mineral dating by the Pb-Pb step-leaching method: Assessing the mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**(2), 393-414.
- Halverson G.P., Dudas F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. (2007) Evolution of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **256**(3-4), 103-129.
- Jahn B.-M., Bertrand-Sarfati J., Morin N., Mace J. (1990) Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup. *Geology*. **18**(12), 1211-1214.
- Jahn B.-M., H. Cuvellier. (1994) Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment. *Chem. Geology (Isot. Geosci. Sect.)*. **115**(1-2), 125-151.
- Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. (1993) The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**(3-4), 409-430.
- Khabarov E.M., Ponomarchuk V.A., Morozova I.P. (2002) Strontium isotopic evidence for supercontinental breakup and formation in the Riphean: Western margin of the Siberian craton. *Russian J. Earth Sciences*. **4**(4), 259-269.
- Knoll A.H., Kaufman A.J., Semikhatov M.A. (1995) The carbon-isotopic composition of Proterozoic carbonates: Riphean succession from Northwestern Siberia (Anabar massif, Turukhansk uplift). *Amer. J. Sci.* **295**(7), 823-850.
- Kupez J.A., Land L.S. (1991) Late-stage dolomitization of the Lower Ordovician Ellenburger Group, West Texas. *J. Sediment. Petrol.* **61**(4), 551-574.
- Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Melnikov N.N., Konstantinova G.V., Kutuyavin E.P., Turchenko T.L. (2010) Sr isotopic composition of Paleoproterozoic  $^{13}\text{C}$ -rich carbonate rocks: the Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield. *Precambrian Research*. **182**(4), 300-312.
- Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Letnikova E.F., Kaurova O.K., Konstantinova G.V. (2013) Age constraints on the Neoproterozoic Baikalsk Group from combined Sr isotopes and Pb-Pb dating of carbonates from the Baikalsk type section, southeastern Siberia. *J. Asian Earth Sci.* **62**, 51-66.
- Li D., Shields-Zhou G.A., Ling H.-F., Thirlwall M. (2011) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks. *Chem. Geol.* **290**(3-4), 133-144.
- Liu C., Wang Z., Raub T.D. (2013) Geochemical constraints on the origin of Marinoan cap dolostones from Nuccaleena Formation, South Australia. *Chem. Geol.* **351**, 95-104.
- Ludwig K.R. (2003) User's manual for Isoplot/Ex, version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. **4**, 72 p.
- Manhes G., Minster J.E., Allegre C.J. (1978) Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Severin amphibolite: consequences for Early Solar System chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**(1), 14-24.
- McArthur J.M. (1994) Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova*. **6**(4), 331-358.
- McArthur J.M., Thirlwall M.F., Gale A.S., Kennedy W.J., Burnett J.A., Matthey D., Lord A.R. (1993) Strontium isotope stratigraphy for the Late Cretaceous: a new curve, based on the English Chalk. In: High Resolution Stratigraphy, (ed. by E. Hailwood and R. Kid). *Spec. Publ. Geol. Soc. London*. **70**, 195-209.
- Melezhik V.A., Ihlen P.M., Kuznetsov A.B., Gjelle S., Solli A., Gorokhov I.M., Fallick A.E., Sandstad J.S., Bjerkgård T. (2015) Pre-Sturtian (800-730 Ma) depositional age of carbonates in sedimentary sequences hosting stratiform iron ores in the Uppermost Allochthon of the Norwegian Caledonides: a chemostratigraphic approach. *Precambrian Research*. **261**, 272-299.
- Montañez I.P., Banner J.L., Osleger D.A., Borg, L.E., Bosserman P.J. (1996) Integrated Sr isotope variation and sea-level history of Middle to Upper Cambrian platform carbonates: implications for the evolution of Cambrian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geology*. **24**(10), 917-920.
- Moorbath S., Taylor P.N., Orpen J.L., Treloar P., Wilson J.F. (1987) First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone. *Nature*. **326**(6116), 865-867.
- Nagovitsin K. (2009) *Tappania*-bearing association of the Siberian platform: Biodiversity, stratigraphic position and geochronological constraints. *Precambrian Res.* **173**(1-4), 137-145.
- Ohde S., Elderfield H. (1992) Strontium isotope stratigraphy of Kita-daito-jima Atoll, North Phillipines Sea: implications for Neogene sea level change and tectonic history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**, 473-486.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Trindade R.I.F., Guacaneme C. (2017) Tracking connection and restriction of West Gondwana Sao Francisco Basin through isotope chemostratigraphy. *Gondwana Res.* **42**, 280-305.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Enzweiler J. (2018) Rare earth elements of carbonate rocks from the Bambuí Group, southern São Francisco Basin, Brazil, and their significance as paleoenvironmental proxies. *Precambrian Res.* **305**, 327-340.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Enzweiler J., Navarro M.S., Babinski M., Guacaneme C., Kuchenbecker M., Reis H., Trindade R.I.F. (2020) Rare earth elements in the terminal Ediacaran Bambuí Group carbonate rocks (Brazil): evidence for high seawater alkalinity during rise of early animals. *Precambrian Res.* **336**, 105506.
- Ray J.S., Veizer J., Davis W.J. (2003) C, O, Sr and Pb isotope systematics of carbonate sequences of the Vindhyan Supergroup, India: age, diagenesis, correlations and implications for global events. *Precambrian Res.* **121**(1-2), 103-140.

- Romero J.A.S., Lafon J.M., Nogueira A.C.R., Soares J.L. (2013) Sr isotope geochemistry and Pb–Pb geochronology of the Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil. *Int. Geol. Rev.* **55**(2), 185–203.
- Russell J., Chadwick B., Krishna Rao B., Vasudev V.N. (1996) Whole-rock Pb/Pb ages of late-Archean limestones, Karnataka, India. *Precambrian Res.* **78**(4), 261–272.
- Sarangi S., Gopalan K., Kumar S. (2004) Pb–Pb age of earliest megascopic, eukaryotic alga bearing Rohtas Formation, Vindhyan Supergroup, India: implications for Precambrian atmospheric oxygen evolution. *Precambrian Res.* **132**(1–2), 107–121.
- Shields G. (1999) Working towards a new stratigraphic calibration scheme for the Neoproterozoic–Cambrian. *Ecol. geol. Helv.* **92**, 221–233.
- Smith P.E., Brand U., Farquhar R.M. (1994) U–Pb systematics and alteration trends of Pennsylvanian-aged aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(1), 313–322.
- Thomas C.W., Graham C.M., Ellam R.B., Fallick A.E. (2004) Chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian limestones of Scotland and Ireland: constraints on depositional ages and time scales. *J. Geol. Soc. London.* **161**(2), 229–242.
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. (2016) Effective use of cerium as redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol.* **438**, 146–162.
- Vasileva K.Y., Ershova V.B., Khudoley A.K., Khusnitdinov R.R., Kuznetsov A.B., Prokofiev V.Y., Bekker A. (2020) Diagenetic history of the proterozoic carbonates and its role in the oil field development in the Baikit Anticline, Southwestern Siberia. *Precambrian Res.* **342**, 105690.
- Veizer J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. (Ed. R.J. Reeder). *Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. Amer.)* **11**, 265–299. Русский перевод: Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 329–370.
- Verdel C., Phelps B., Welsh K. (2018) Rare earth element and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate. *Precambrian Res.* **310**, 229–242.

## К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАСТЕРАНОВ В НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПОРОД<sup>1</sup>

© 2023 г. А. А. Юсупова<sup>а</sup>, М. В. Гируц<sup>а</sup>, А. В. Васильева<sup>а</sup>, Д. С. Вылекжанина<sup>а</sup>, Г. Н. Гордадзе<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Факультет химической технологии и экологии,  
проспект Ленинский, д. 65, корпус 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

На основании изучения закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в нефтях, органическом веществе пород, прокариотах и продуктах термолитического разложения нерастворимой части биомассы прокариотов сделан вывод о том, что относительно высокая концентрация диастеранов (перегруппированных стеранов) в органическом веществе пород и нефтях, генерированных глинистыми толщами, связана с особенностями исходного органического вещества, а не с процессом изомеризации регулярных стеранов, как считалось ранее.

**Ключевые слова:** нефтяная геохимия, углеводороды-биомаркеры, регулярные и перегруппированные стераны, диастераны, терпаны, прокариоты, исходное органическое вещество

**DOI:** 10.31857/S0016752523070051, **EDN:** TKNILM

### ВВЕДЕНИЕ

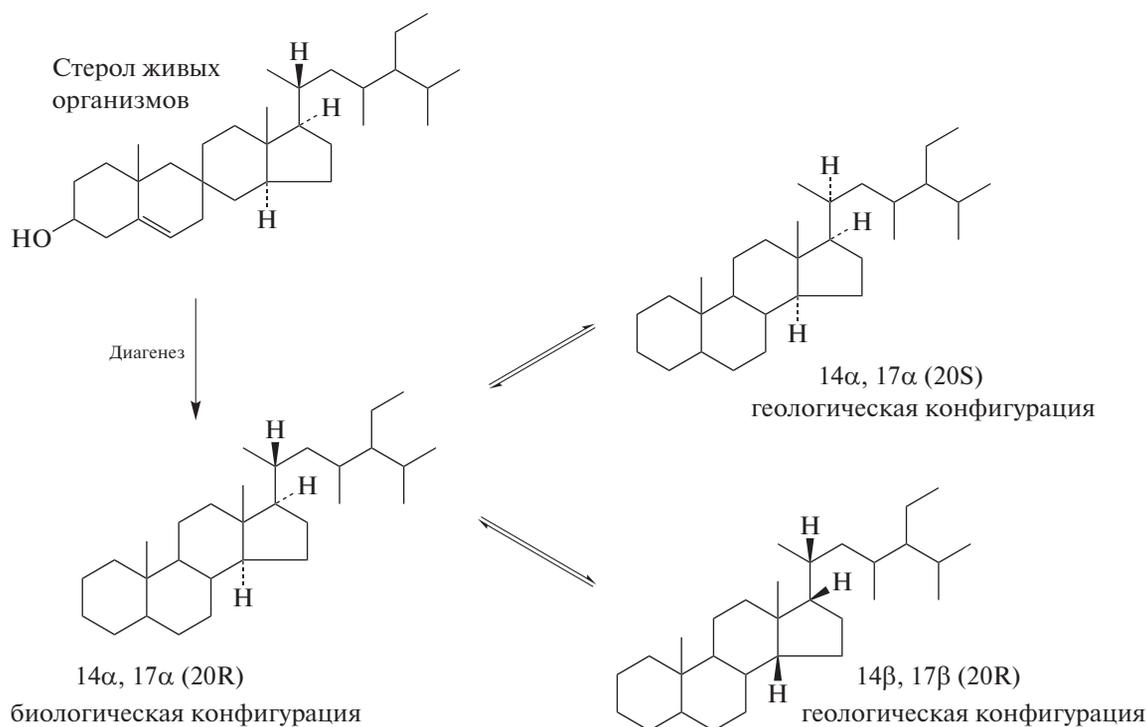
Углеводороды нефтяного ряда являются важным источником информации при исследованиях, направленных на решение многих проблем нефтегазопоисковой и нефтегазопромысловой (резервуарной) геохимии (Waples, Machihara, 1990, 1991; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015). Используя закономерности распределения углеводородов, в первую очередь, биомаркеров, можно определить степень преобразованности органического вещества (ОВ) или нефти, его возраст, литолого-фациальные условия образования, степень биодеградации, установить миграцию и т.д.

Одним из основных понятий нефтяной геохимии является степень зрелости ОВ (нефти), используемая для проведения корреляций в системах нефть–нефть, нефть–ОВ пород и др. Биомаркеры, особенно их пространственное строение, являются наиболее чувствительными индикаторами диа- и катагенетических изменений (созревания) органического вещества. В настоящее время наиболее информативными при оценке степени зрелости считаются особенности распределения пространственных изомеров полициклических углеводородов-биомаркеров. Известно, что отношения концентраций углеводородов в исходном ОВ да-

леки от равновесных. В процессе созревания ОВ эти отношения приближаются к равновесным (Петров, 1984; Waples, Machihara, 1990, 1991; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015; Peters, Moldowan, 2017). Как правило, соотношения между концентрациями стереоизомеров (энантиомеров и эпимеров) достигают термодинамически равновесных значений значительно быстрее, чем таковые для геометрических изомеров и, тем более быстрее, чем для структурных изомеров, т.к. в последних случаях имеет место энергетически значительно более затратный разрыв C–C-связей (Петров, 1971, 1984; Waples, Machihara, 1991). Так, например, известно, что первыми термодинамически равновесных соотношений достигают гомогопаны состава C<sub>31</sub>–C<sub>35</sub>, в которых достаточно быстро протекает реакция эпимеризации хирального центра C<sub>22</sub>, находящегося в алифатической части молекулы (коэффициент зрелости C<sub>32</sub>). Максимальное значение этого коэффициента, C<sub>32</sub> = 22S/(22S + 22R) составляет 60% (Петров, 1984; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015; Peters, Moldowan, 2017). Этот показатель удобно использовать на начальных этапах катагенеза.

После достижения эпимерами гомогопанов C<sub>31</sub>–C<sub>35</sub> равновесных соотношений далее равновесия достигают эпимерные формы (20R и 20S) αα-стеранов C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub>. Как известно, в силу высокой стереоспецифичности биосинтеза пространственное строение исходных биостеранов опре-

<sup>1</sup> Редакционная коллегия журнала рассматривает публикацию данной статьи как приглашение к дискуссии по затрагиваемым в ней весьма интересным и важным проблемам органической геохимии.



**Рис. 1.** Превращение 20R и 20S стеранов (эпимеров),  $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$  и  $5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$  стеранов (диастереомеров). Пунктирной линией обозначена ориентация атома водорода в направлении от наблюдателя, относительно плоскости рисунка, треугольником – ориентированных к наблюдателю, относительно плоскости рисунка.

деляется как  $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}), 20\text{R}$ , но с увеличением степени зрелости доля эпимера 20S увеличивается, так как некоторые молекулы 20R изменяют конфигурацию (рис. 1). Отношение этих эпимеров описывают коэффициентом  $K_{\text{зр}}^1 = \alpha\text{S}/(\alpha\text{S} + \alpha\text{R})$ , максимальное значение которого достигает 0,55. Затем исходные  $\alpha\alpha\alpha 20\text{R}$  и  $\alpha\alpha\alpha 20\text{S}$  биостераны преобразуются в  $\alpha\beta\beta$ -изостераны 20R и 20S. Этот процесс описывается коэффициентом зрелости  $K_{\text{зр}}^2 = \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\text{R})$ , который достигает максимальное значение 0,78 (Seifert, Moldowan, 1981; Петров, 1984; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015).

Другим важным геохимическим показателем, отражающим литолого-фациальные условия образования ОВ, является отношение перегруппированных стеранов (диастеранов) к регулярным (показатель диа/рег). До настоящего времени предполагалось, что в природных условиях происходит структурная изомеризация регулярных стеранов, преобразующихся в диастераны при каталитическом воздействии кислотных катализаторов, которыми могут являться глинистые толщи (рис. 2) (Rubinstein et al., 1975; Connan et al., 1986; Van Kaam-Peters et al., 1998; Waples, Machihara, 1990, 1991). Поэтому считается, что при величинах отношения диа/рег больше 0,3 осадконакопление происходило в глинистых толщах, тогда

как при величинах этого отношения менее 0,2 – в карбонатных породах, не обладающих каталитическими свойствами. Однако необходимо заметить, что таким образом трудно объяснить наличие диастеранов, хотя и в меньших количествах, в нефтях и ОВ пород, генерированных карбонатными толщами (Гордадзе, 2015).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны нефти и породы различных нефтегазоносных провинций России разного возраста, морского (образцы 1–8 в табл. 1) и континентального (образцы 9, 10, 16 в табл. 1) генезиса, зрелые и незрелые, генерированные в различных литолого-фациальных условиях.

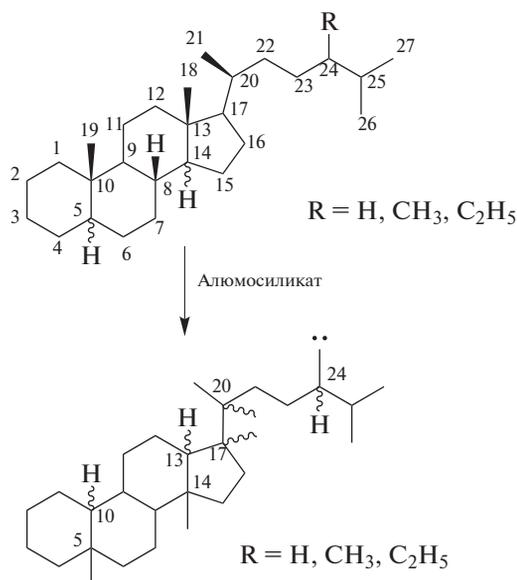
Кроме того, были отобраны индивидуальные штаммы бактерии *Halomonas titanicae* TAT1 (VKM B-3500D), выделенной из нефтяного месторождения Ромашкинское; бактерии *Shewanella putrefaciens* M-8m-1, выделенной из залежи Кондиан нефтяного месторождения Даган (КНР); археи *Thermoplasma* sp; цианобактерии *Spirulina platensis*; реликты циано-бактериальных матов (ЦБМ), выделенные из коллектора нижнего кембрия (осинский горизонт) Восточной Сибири; прокариотные сообщества, выделенные из источника Нефтяной площадки кальдеры вулкана Узон.

Биомассу исследуемых бактерий и прокариотных сообществ лиофилизировали при температуре 25°C, давлении  $10 \times 10^{-7}$  МПа в течение суток. Экстракцию растворимой части лиофилизованной биомассы изученных бактерий проводили при комнатной температуре ректификованным *n*-гексаном в бюксе на магнитной мешалке. Экстракцию проводили до полного удаления растворимой части – нулевой линии на хроматограмме.

Нерастворимую часть биомассы бактерий и архей, которую можно рассматривать в качестве аналога керогена, и реликты ЦБМ, осушенные от растворителя, подвергали термолизу при 330°C в течение 6 ч в запаянных ампулах из закаленного боросиликатного стекла.

Анализ углеводородов в нефтях, в ОВ пород, в растворимой части и продуктах термолиза нерастворимой части биомассы прокариотов и реликтов ЦБМ проводили методами капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии. ГЖХ проводили на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программирование температуры от 80 до 320°C со скоростью подъема 4°/мин. Газ-носитель – водород. Разделение углеводородов осуществляли на капиллярных колонках HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

Хромато-масс-спектрометрические исследования в режиме электронной ионизации осуществляли на приборе Agilent 6890N/5975C. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C. Использовали режим SIM (selected ion monitoring – селективный мониторинг ионов) с записью следующих характеристических ионов: *m/z* 71 – для *n*-алка-



**Рис. 2.** Структурная изомеризация регулярных стеранов; волнистой линией обозначена ориентация атома водорода в направлении от наблюдателя относительно плоскости рисунка, треугольником обозначена ориентация метильных групп в молекуле, направленных к наблюдателю, относительно плоскости рисунка.

нов и изопренанов, *m/z* 217 и 218 – для стеранов, *m/z* 191 и 177 – для терпанов. Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, на основа-

**Таблица 1.** Идентифицированные нефтяные стераны в продуктах термолиза бактерий

Номер пика	Стереохимическая индикация	Количество атомов “С” в молекуле
1	10α, 13β, 17α (H)-диахолестан 20S	27
2	10α, 13β, 17α (H)-диахолестан 20R	27
3	5α, 14α, 17α(H)-холестан 20S	27
4	5α, 14β, 17β(H)-холестан 20R	27
5	5α, 14β, 17β(H)-холестан 20S	27
6	5α, 14α, 17α(H)-холестан 20R	27
7	5α, 14β, 17β(H)-24-метилхолестан 20R	28
8	5α, 14β, 17β(H)-24-метилхолестан 20S	28
9	5α, 14α, 17α(H)-24-этилхолестан 20S	29
10	5α, 14β, 17β(H)-24-этилхолестан 20R	29
11	5α, 14β, 17β(H)-24-этилхолестан 20S	29
12	5α, 14α, 17α(H)-24-этилхолестан 20R	29

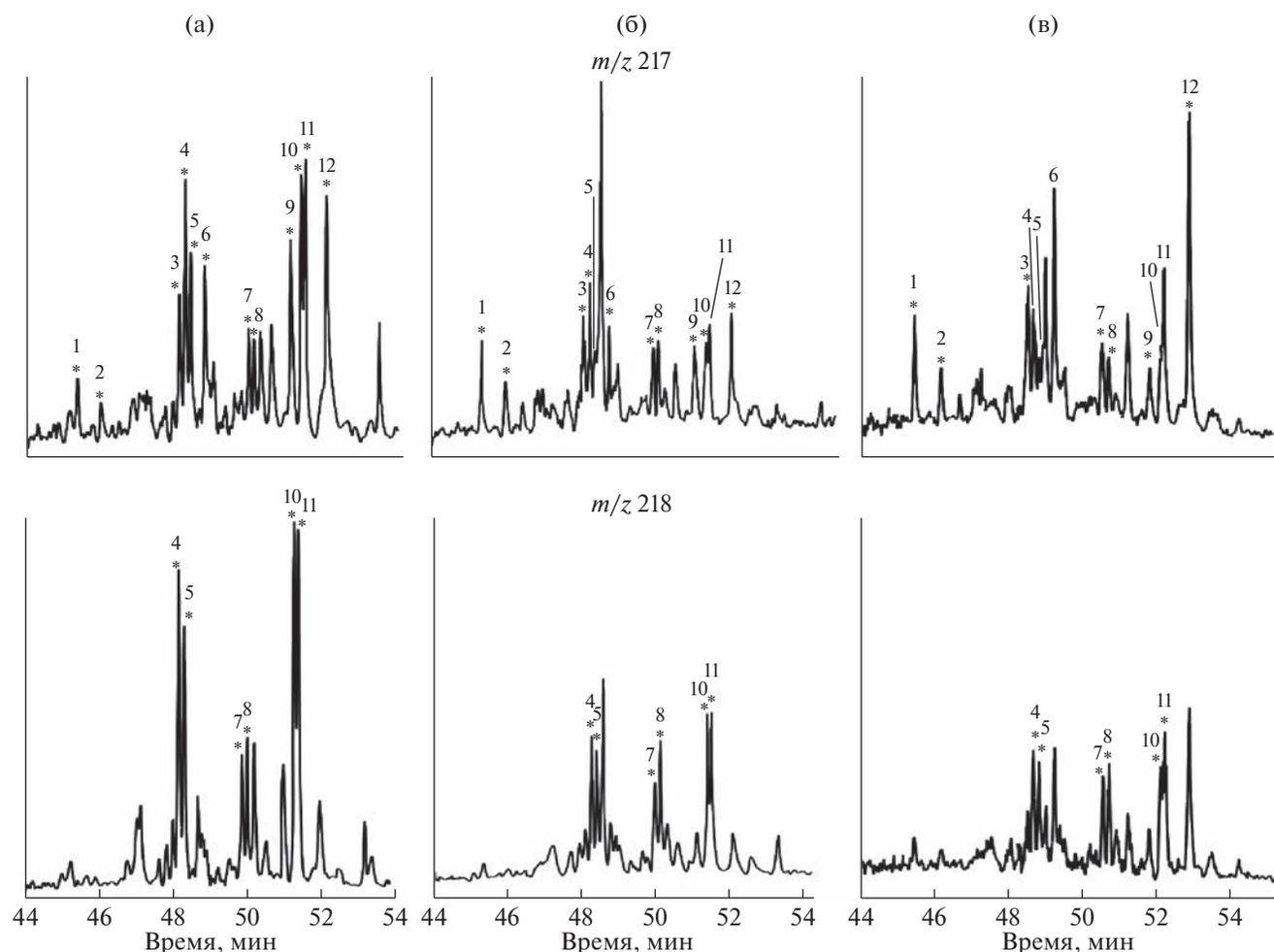


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы стеранов: (а) нефти месторождения Ромашкинское, скв. 302, гл. 493–515 м, (б) растворимой части и (в) продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*.

нии литературных данных, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST.

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены типичные масс-хроматограммы стеранов нефтей месторождений Ромашкинское и Унтыгейское, а также продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae* и *Shewanella putrefaciens*. В табл. 1 приведена расшифровка пиков идентифицированных нефтяных стеранов, отмеченных на масс-хроматограммах рис. 3 и 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные, полученные нами на основании исследования большого количества нефтей и ОВ пород, различных нефтегазоносных провинций Российской Федерации, которые указывают на несоответствия в значениях указанных выше геохимических показателей. В частности, нередки случаи, когда при низких значениях стерановых показателей зрелости (т.е. далеких от

равновесных соотношений эпимеров стеранов; равновесные значения составляют для  $K_{зр}^1 = 0.54$ ,  $K_{зр}^2 = 0.84$ ), величина отношения диастеранов к регулярным стеранам высокая (образцы 9–11, 13, 14, 16, указанные в табл. 1). Хотя, как было отмечено выше, эпимеризация протекает значительно быстрее по сравнению со структурной изомеризацией (Петров, 1971, 1984; Waples, 1991).

В качестве наглядных примеров на рис. 5 приведены значения указанных показателей для нефтей Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт), Салымского и Ромашкинского месторождений. Нефть Анастасиевско-Троицкого месторождения имеет крайне низкую степень зрелости по стеранам  $C_{29}$ :  $K_{зр}^1 = 0.33$  и  $K_{зр}^2 = 0.52$  против 0.55 и 0.78 в равновесии, соответственно. Однако, нетрудно заметить, что величина отношения стеранов диа/рег равна 0.33. Нефть Салымского месторождения по стеранам  $C_{29}$  является зрелой:  $K_{зр}^1 = 0.55$  и  $K_{зр}^2 = 0.84$ .

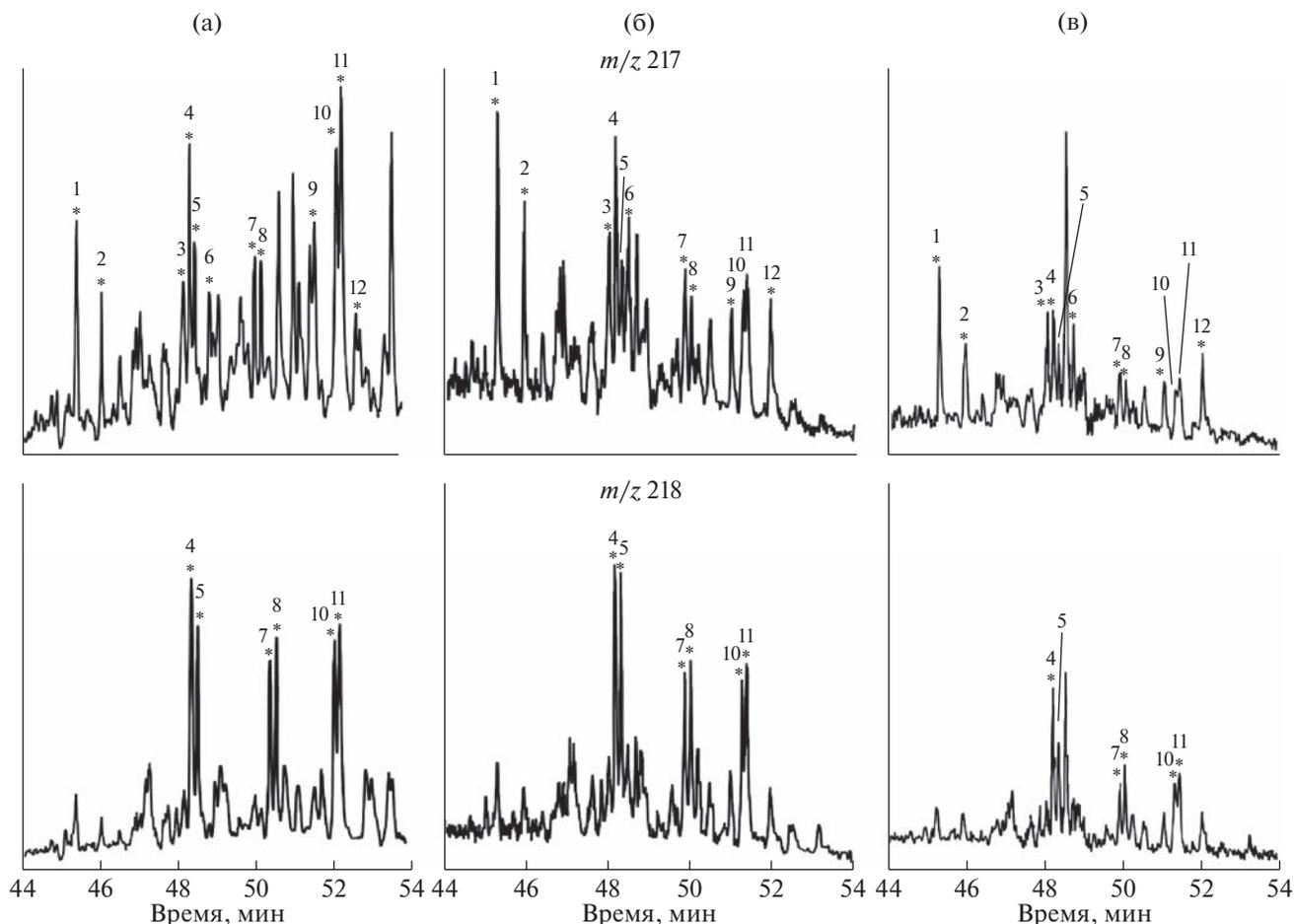


Рис. 4. Типичные масс-хроматограммы стеранов: (а) нефти месторождения Унтыгейское, скв. 625, гл. 3070–3083 м; (б) растворимой части и (в) продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Shewanella putrefaciens*.

Она является типичной нефтью баженовской свиты, генерируемой глинистыми отложениями, и величина отношения диа/рег, равная 0.65, соответствует классическим представлениям о механизме образования диастеранов в глинистых толщах. Вместе с тем, нефть Ромашкинского месторождения характеризуется высокими значениями коэффициентов зрелости ( $K_{зр}^1 = 0.55$ ,  $K_{зр}^2 = 0.86$ ), но при этом величина отношения диа/рег невысокая и составляет всего лишь 0.20. Как известно, нефть Ромашкинского месторождения генерирована карбонатными толщами, которые не обладают каталитическими свойствами. Тем не менее, хоть и в меньшем количестве, диастераны в ней присутствуют.

В табл. 2 представлена геохимическая характеристика ОВ пород Западно-Сибирской и Волго-Уральской нефтегазоносных провинций по углеводородам-биомаркерам. Нетрудно заметить, что при высоких значениях катагенной зрелости по коэффициентам зрелости  $K_{зр}^1 = 0.49–0.53$  и  $K_{зр}^2 = 0.77–0.80$ , величина отношения диастеранов к

регулярным стеранам варьирует в широких пределах – от 0.06 до 0.52. При этом в случае глинистых пород и ОВ невысокой степени зрелости – при  $K_{зр}^1$ , варьирующем в пределах 0.12–0.31, и  $K_{зр}^2$  – в

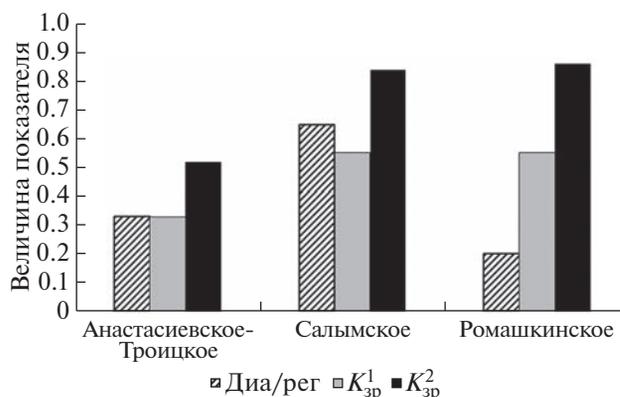


Рис. 5. Сравнительная характеристика нефтей Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт), Салымского и Ромашкинского месторождений по биомаркерным показателям.

Таблица 2. Геохимическая характеристика ОБ пород по алканам и стеранам

№ обр.	Образец	Возраст	Глубина, м	Пристан/фитан	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	Диа/рег	$M_{30}/G_{30}$	Три/пента	Тетра/три
<b>Карбонатные породы</b>										
1	Лапинское, (Западно-Сибирская НГП)	C1mal	1905.0	0.44	0.53	0.78	0.06	0.05	0.16	0.31
2	»	D3zv	2007.5	0.49	0.52	0.77	0.09	0.06	0.31	0.21
3	Свободное (Западно-Сибирская НГП)	C2b	1065.0	0.51	0.54	0.79	0.07	0.06	0.30	0.23
4	Мензелино-Актанышское (Волго-Уральская НГП)	D <sub>3</sub> sml	1662.2	0.70	0.49	0.80	0.08	0.05	0.53	0.15
5	»	D <sub>3</sub> sml	1662.8	0.60	0.51	0.80	0.12	0.03	0.40	0.10
6	Тлянчи-Тамакская (Волго-Уральская НГП)	C <sub>1</sub> t	1081.2	0.40	0.49	0.80	0.10	0.06	0.24	0.13
7	»	D <sub>3</sub> sml	1654.0	0.60	0.50	0.80	0.08	0.06	0.50	0.10
<b>Глинистые породы</b>										
8	Унтыгейское (Западно-Сибирская НГП)	ЮС2 + 3 + 4	2736.7	2.4	0.12	0.25	0.33	0.25	0.04	1.00
9	»	ЮС1(2)	2967.5	13.3	0.15	0.38	0.81	0.45	0.04	2.00
10	»	ЮС2 + 3 + 4	3018.0	14.0	0.22	0.31	0.45	0.47	0.02	2.50
11	»	ЮС2 + 3 + 4	3057.5	2.7	0.26	0.43	0.54	0.34	0.11	1.00
12	Западно-Малобалыкское (Западно-Сибирская НГП)	Ач	2790.5	1.8	0.31	0.45	0.45	0.24	0.06	0.60
13	Варягское (Западно-Сибирская НГП)	АС9	2226.0	3.4	0.12	0.30	0.51	0.22	0.03	1.33
14	Верх-Тарское (Западно-Сибирская НГП)	Ю1/1	2507.5	2.3	0.21	0.28	0.52	0.23	0.06	0.83
15	»	Ю1/1	2512.7	1.8	0.21	0.32	0.43	0.18	0.04	1.25
16	Малоичское (Западно-Сибирская НГП)	Ю1/1	2540.5	10.4	0.26	0.36	1.02	0.31	0.03	1.00
17	Мензелино-Актанышское (Волго-Уральская НГП)	C <sub>1</sub> v <sup>3</sup> oks	1226.9	2.2	0.17	0.43	0.43	0.30	0.10	0.70
18	»	D <sub>3</sub> <sup>1</sup> pash	1735.1	2.6	0.10	0.22	0.40	0.40	0.03	0.70
19	Тлянчи-Тамакская (Волго-Уральская НГП)	C <sub>1</sub> v <sup>2</sup> tl	1197.1	1.5	0.10	0.30	0.42	0.36	0.06	0.80

Примечания. Соотношение Пристан/Фитан характеризует тип ОБ и условия осадконакопления (окислительные или восстановительные), при этом значения отношения  $<1$  свидетельствуют о преимущественно восстановительной обстановке при осадконакоплении и морском типе ОБ, а  $>4$  о преимущественно окислительной обстановке и континентальном типе ОБ, соответственно. Промежуточные значения указывают на смешанный – прибрежно-морской генезис ОБ;  $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$ ,  $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$ , регулярные стераны C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub>; диа – диахолестаны 10 $\alpha$ 13 $\beta$ 17 $\alpha$ 20S и 20R, C<sub>27</sub>; G<sub>30</sub> – гопан, C<sub>30</sub> (17 $\alpha$ ,21 $\beta$ ); M<sub>30</sub> – моретан, C<sub>30</sub> (17 $\beta$ , 21 $\alpha$ ); три – трициклический терпан C<sub>23</sub> (13 $\beta$ ,14 $\alpha$ ); тетра – тетрациклический терпан C<sub>24</sub> (13 $\beta$ ,14 $\alpha$ ); пента – гопан C<sub>30</sub>.

пределах 0.22–0.45, величина отношения диа/рег является повышенной и изменяется от 0.33 до 1.02. Следует отметить, что величина степени зрелости, определенная по регулярным стеранам, подтверждается другим часто используемым показателем зрелости – отношением моретан/го-

пан (M<sub>30</sub>/G<sub>30</sub>) (табл. 2). Как известно, биологическая 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)-конфигурация гопаноидов очень нестабильна и не характерна для нефтей.  $\beta\beta$ -гопаны легко превращаются в  $\beta\alpha$ -моретаны и  $\alpha\beta$ -гопаны при диагенезе. В катагенезе относительное содержание более лабильных моретанов

**Таблица 3.** Геохимическая характеристика растворимой части и продуктов термолита нерастворимой части бактерий по алканам и стеранам

Образец		Пристан/фитан	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	Диа/рег	$M_{30}/\Gamma_{30}$
Реликты ЦБМ (Восточная Сибирь, осинский горизонт)	Экстракт	0.75	0.51	0.79	0.14	0.22
	Термолизат	0.81	0.48	0.76	0.22	0.28
Нефтяная площадка кальдеры вулкана Узон	Экстракт	0.53	0.32	0.27	0.15	0.22
	Термолизат	0.59	0.30	0.27	0.16	0.21
<i>Thermoplasma</i> sp.	Экстракт	0.71	0.43	0.69	0.20	0.20
	Термолизат	0.82	0.30	0.59	0.25	0.21
<i>Halomonas titanicae</i>	Экстракт	1.00	0.43	0.69	0.38	0.60
	Термолизат	1.22	0.29	0.48	0.42	0.79
<i>Spirulina platensis</i>	Экстракт	1.10	0.51	0.62	0.50	–
	Термолизат	0.38	0.49	0.65	0.46	0.12
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Экстракт	0.92	0.45	0.72	0.64	0.18
	Термолизат	0.94	0.40	0.68	0.62	0.21

Примечания. Значения отношения для всех образцов, приведенных в таблице, находятся в интервале 0.38–1.2, что соответствует сугубо морскому типу ОВ.

убывает быстрее по сравнению с  $\alpha\beta$ -гопанами. Так, величина отношения моретан/гопан убывает с ростом термической зрелости от 0.8 в незрелом ОВ, к значениям, не превышающим 0.15 в зрелых материнских породах и нефтях, достигая минимальных величин порядка 0.05 (MacKenzie et al., 1983; Seifert et al., 1979).

Таким образом, как и в случае нефтей, в ОВ одного и того же образца породы могут наблюдаться соотношения углеводородов, характерные как для очень слабо, так и очень сильно преобразованного ОВ. Учитывая то, что каталитически ускоряются все реакции изомеризации, маловероятно протекание структурной изомеризации в отсутствие пространственной (Петров, 1984).

Для проверки предположения о роли исходного ОВ в образовании диастеранов была исследована растворимая часть и продукты термолита нерастворимой части различных индивидуальных прокариотических организмов. Нами было показано ранее, что растворимая часть прокариотов, а также продукты термолита нерастворимой части их биомассы (керогена) являются источником нефтяных углеводородов-биомаркеров (Гордадзе и др., 2018, 2018а; Юсупова и др., 2020, 2021, 2022).

В случае прокариотов в закономерностях распределения регулярных и перегруппированных стеранов наблюдается картина, аналогичная нефтям и ОВ пород (табл. 3). В растворимой части и продуктах термолита нерастворимой части биомассы бактерий при низкой степени зрелости ОВ (коэффициенты зрелости  $K_{зр}^1$  и  $K_{зр}^2$  варьируют в пределах 0.29–0.43 и 0.59–0.69, соответственно); отношение диа/рег также варьирует в широких

пределах: 0.20–0.58. Примерно в тех же пределах (0.14–0.64) варьирует соотношение диастеранов к регулярным и при высоких значениях степени зрелости по регулярным стеранам (при  $K_{зр}^1$  и  $K_{зр}^2$  составляющих 0.45–0.51 и 0.62–0.79, соответственно).

В научной литературе отсутствуют данные о наличии в биосинтезированном веществе перегруппированных стеролов. Однако, результаты наших исследований позволяют заключить, что они там присутствуют. Причем вероятно, что исходное ОВ, содержащее повышенные концентрации диастеролов, приурочено к глинистым толщам. Иными словами, повышенные значения геохимического показателя диа/рег, отражающие особенности литологического состава пород, связаны не с реакцией изомеризации регулярных стеранов в перегруппированные, а с живыми организмами, продуцирующими нефтяные углеводороды именно в глинистых толщах.

Учитывая вышеотмеченные противоречия в закономерностях распределения эпимеров и структурных изомеров стеранов состава  $C_{27}$ – $C_{29}$  в нефтях, ОВ пород, растворимой части и продуктах термолита нерастворимой части биомассы прокариотов, можно предположить об отсутствии условий для протекания структурной изомеризации углеводородов в недрах. Представляется, что основными процессами, протекающими в природных условиях, являются процессы геометрической изомеризации и термического крекинга высокомолекулярных соединений, которые и отражают зрелость органического вещества.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в нефтях, органическом веществе пород, прокариотах и продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы прокариотов можно заключить, что относительное содержание диастеранов в нефтях и ОВ пород зависит от исходного органического вещества. В случае стеранов это означает то, что органическое вещество или нефть, генерированное сообществами бактерий, приуроченные к глинистым толщам, образует значительно больше диастеранов, по сравнению с сообществами бактерий, приуроченных к карбонатным толщам.

Также можно предположить, что основными процессами, протекающими при преобразовании нефтяных углеводородов в природных условиях, являются геометрическая изомеризация и термический крекинг высокомолекулярных соединений. Структурная изомеризация углеводородов в недрах, скорее всего, не происходит.

*Коллектив авторов искренне благодарит научного редактора д.хим.н. В.Б. Полякова и рецензентов, давших достойную оценку материалам настоящей рукописи и оказавших неоценимую помощь в работе над текстом рукописи, сделавшей ее доступной для понимания широкого круга читателей журнала "Геохимия".*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гордадзе Г.Н., Грунис Е.Б., Зонн М.С. (2001). Роль исследования углеводородов на молекулярном уровне в нефтяной геохимии. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*. (11), 19-23.
- Гордадзе Г.Н. (2015) Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУНиГ им. И.М. Губкина, 559 с.
- Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н. (2018) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 1. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы архей *Thermoplasma* sp. *Нефтехимия*. **58**(2), 135-139.
- Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. (2018а) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 2. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, выделенных из нефти. *Нефтехимия*. **58**(6), 657-664.
- Петров Ал.А. (1971) Химия нафтен. М.: Наука, 388 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 260 с.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. (2020) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 3. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти. *Нефтехимия*. **60**(6), 755-764.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. (2021) Прокариоты как источник нефтяных углеводородов-биомаркеров. *ДРН. Науки о земле*. **497**(1), 30-36.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. (2022) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 4. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти Ромашкинского месторождения. *Нефтехимия*. **62**(2), 405-410.
- Connan J., Bouroullac J., Dessort D., Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. *Org. Geochem.* **10**, 29-50.
- MacKenzie A.S., Disko U., Rullkotter J. (1983) Determination of hydrocarbon distributions in oils and sediment extracts by gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*. **5**(2), 57-63.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide, 2nd Edition. Vol. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press, 471 p. Vol. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History/Cambridge University Press, 679 p.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (2017) Biomarker: Assessment of Thermal Maturity. In: White, W.M., Ed., *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Springer International Publishing AG.
- Rubinstein I., Sieskind O., Albrecht P. (1975) Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc., Perkin Transaction I*, 1833-1836.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **45**, 783-794.
- Van Kaam-Peters H.M.E., Köstter J., Van der Gaast S.J., Dekker M., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. (1998) The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62**, 2923-2929.
- Waples D.W., Machihara T. (1990) Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. *Bull. Can. Petrol. Geol.* **38**, 357.
- Waples D.W., Machihara T. (1991) Biomarkers for geologist — A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. In *AAPG Methods in Exploration Series 9*. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 91 p.

## РЕАЛИЗАЦИЯ НЕФТЕГАЗОГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ГЛУБОКИХ МАТЕРИНСКИХ СВИТ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО БАССЕЙНА НА ПРИМЕРЕ СКВАЖИНЫ ТЮМЕНСКАЯ СГ-6

© 2023 г. Ю. И. Галушкин\*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Музей Землеведения,  
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия*

*\*e-mail: yu\_gal@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Модель термической эволюции литосферы Западно-Сибирского бассейна в районе сверхглубокой скважины СГ-6, пробуренной до глубины 7502 м и расположенной в пределах Колтогорско-Уренгойского грабена, используется для численной оценки генерации различных фракций углеводородов (УВ) породами материнских свит триаса и юры. Термическая модель предполагает внедрение силла в приповерхностные слои фундамента в ранней юре и гидротермальную активность в позднем плиоцене-раннем плейстоцене, которые оказали заметное влияние на историю реализации потенциала генерации УВ породами материнских свит триаса и юры. Для пурской свиты триаса внедрение силла в приповерхностные слои фундамента в ранней юре привело к скачкообразному увеличению реализации потенциала генерации УВ до 84% и деградации более 97% генерированной массы легкой нефти. Расчеты показывают, что тяжелая нефть, генерированная породами пурской, тогурской и нижних горизонтов тюменской свит, деградировала почти полностью в результате вторичного крекинга, в то время как в верхних горизонтах тюменской свиты и в породах баженовской свиты тяжелая нефть преобладает среди генерируемых фракций УВ. К настоящему времени легкая нефть, оставшаяся в матрице материнских пород, полностью деградировала в породах триаса, но составляет заметную долю продуктов генерации УВ в породах подошвы тогурской свиты и в кровле тюменской. Она является преобладающей фракцией в верхних горизонтах тогурской свиты и в породах основания тюменской свиты. Газовые УВ по расчетам составляют заметную долю продуктов генерации УВ в тогурской и тюменской свитах, и они доминируют в пурской свите средне-триасового возраста. При относительно низком исходном потенциале генерации УВ и невысоком содержании органического вещества в породах пурской, тогурской и тюменской свит порог первичной миграции жидких УВ не достигался, и генерированные жидкие УВ, вероятно, не покидали матрицы пород, в то время как миграция газовых УВ вполне вероятна. Порог первичной миграции жидких УВ для пород баженовской свиты достигался по расчетам около 65 млн лет.

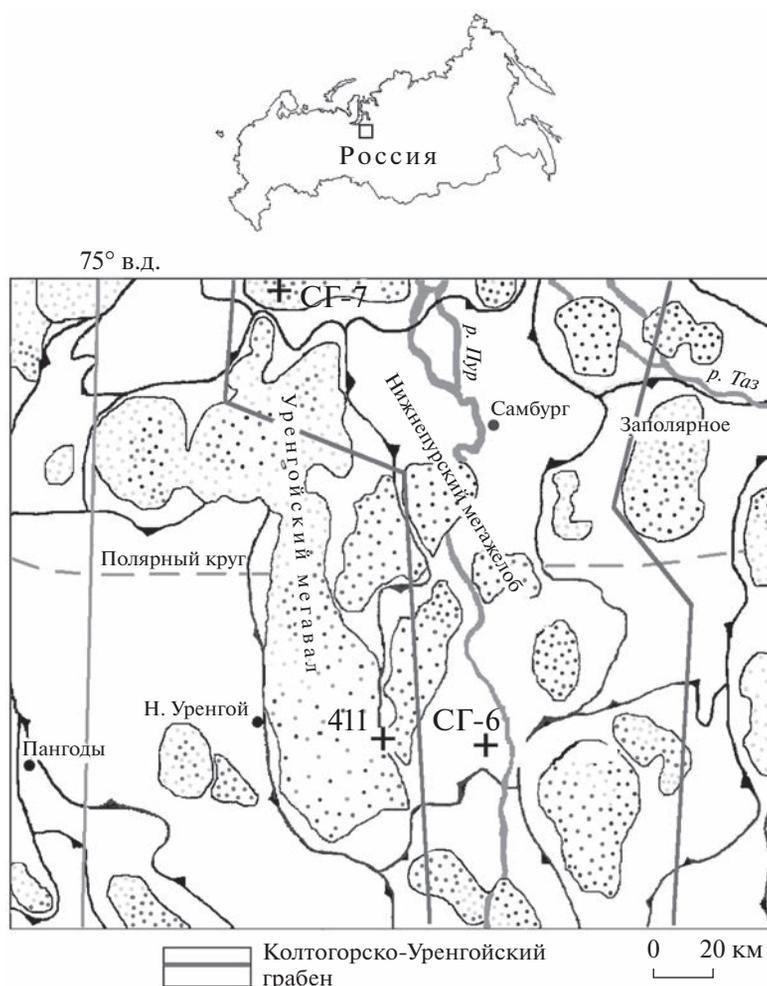
**Ключевые слова:** Западная Сибирь, скважина СГ-6, отражательная способность витринита, генерация нефти и газа, порог эмиграции

**DOI:** 10.31857/S0016752523060031, **EDN:** EOEANN

### ВВЕДЕНИЕ

В Западно-Сибирском бассейне (ЗСБ) до сих пор сохраняются большие перспективы открытия новых месторождений нефти и газа, связанных с глубокими юрскими, триасовыми и пермскими осадочными горизонтами, а также с верхними горизонтами трещиноватого фундамента (Белоконь-Карасева и др., 2006; Коробов, Коробова, 2011; Кравченко, 2012; Конторович и др., 2013). Бурение сверхглубокой параметрической скважины Тюменская СГ-6 до глубины 7502 м позволило впервые для севера Западной Сибири вскрыть и детально изучить наиболее полный

разрез триасовых и юрских отложений (рис. 1). Чтобы оценить нефтегазогенерационный потенциал этих отложений, необходимо знать термическую историю осадочного бассейна. В этом аспекте осадочный разрез сверхглубокой параметрической скважины СГ-6 (рис. 1) представляет особый интерес, поскольку литосфера и осадочный разрез Колтогорско-Уренгойского района хорошо изучены геолого-геофизическими методами (Белоконь-Карасева и др., 2006; Кравченко, 2012; Конторович и др., 2013; Добрецов и др., 2013 и др.). Подробная база данных о структуре и геологической истории района вместе с достаточ-



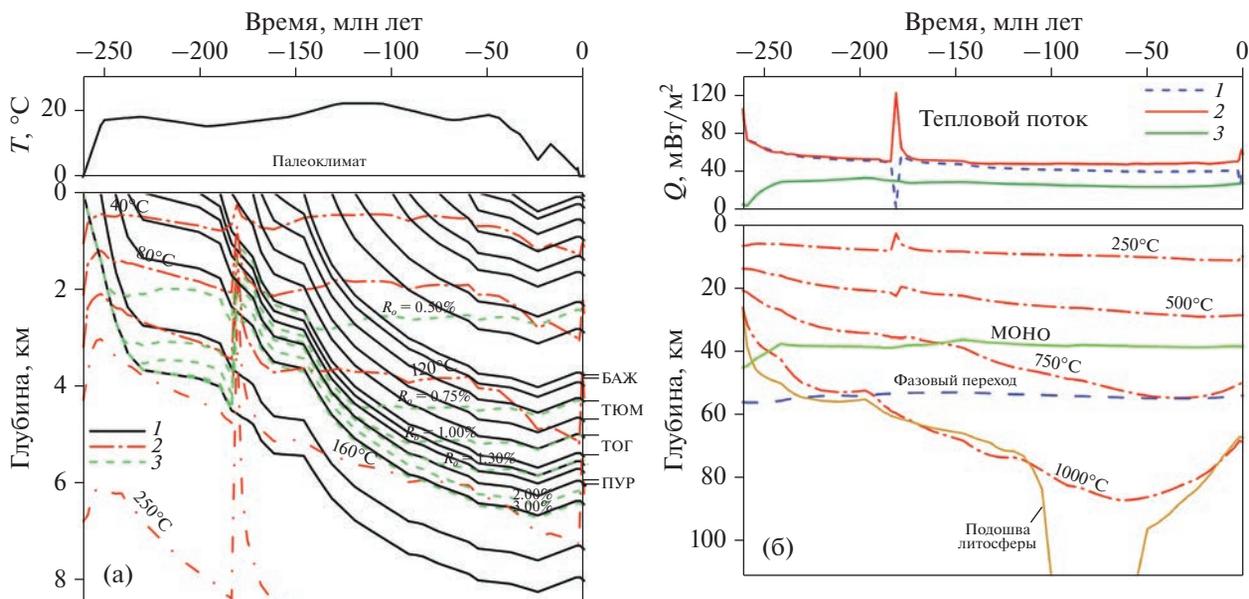
**Рис. 1.** Положение сверхглубоких скважин Тюменской СГ-6 и Ен-Яхинская СГ-7 в пределах Колтогорско-Уренгойского рифтового грабена (после (Галушкин и др., 1999) с небольшими изменениями).

ным количеством измерений глубинных температур и отражательной способности витринита (ОСВ) (Фомин и др., 2001; Мясникова, Оксенойд, 2012; Кравченко, 2012; Богоявленский и др., 2013) позволили построить здесь достаточно обоснованную модель тепловой эволюции литосферы и применить ее для численной реконструкции истории реализации нефтегазогенерационного потенциала глубоких материнских свит бассейна. Результаты моделирования, полученные на примере осадочного разреза скважины СГ-6, могут быть применены для оценки нефтегазогенерационного потенциала соответствующих во многих районах Западно-Сибирского бассейна, поскольку особенности в глубинных распределениях температур и ОСВ характерны для разрезов в окрестности скв. СГ-6, наблюдаются во многих районах Западной Сибири, включая осадочные разрезы Красноленинского свода, Енисейско-Хатангского прогиба, Южно-Карской синеклизы, и т.д.

В данной статье генерационные свойства глубоких нефтегазоматеринских (НГМ) свит Западно-

но-Сибирского бассейна (ЗСБ) оцениваются на основе численных реконструкций тепловой истории бассейна (рис. 2). Тепловой режим литосферы Колтогор-Уренгойского грабена ЗСБ формировался под влиянием таких нестандартных факторов, как континентальный рифтогенез в поздней перми-раннем триасе, интрузивно-гидротермальная активность в юре, термическая активизация литосферы в раннем мелу и неогене, гидротермальная активность и резкие колебания климата в плиоцен-четвертичный период.

Численная реконструкция тепловой истории литосферы Колтогорско-Уренгойского грабена ЗСБ, полученная с учетом указанных факторов, используется для оценки истории реализации потенциала генерации УВ основных предполагаемых НГМ пород бассейна. Рис. 2а показывает часть этой реконструкции, относящуюся к эволюции термического режима осадочного чехла, включая температурную историю глубоких материнских свит бассейна. В соответствии с основной целью исследования настоящая статья вклю-



**Рис. 2.** Термическая история осадочной толщи (а) и литосферы (б) Западно-Сибирского бассейна в районе скв. СГ-6. а: 1 – основания осадочных слоев; 2 – изотермы; 3 – изолинии %Ro; б – на верхнем рис.: 1, 2 и 3 – тепловые потоки через поверхности осадков (1), фундамента (2) и верхней мантии (3, граница МОХО); на нижнем рис.: линия “МОХО” – основание коры; линия “фазовый переход” – глубина фазового перехода “шпинелевый перидотит – гранатовый перидотит” в мантии; основание литосферы определяется пересечением текущей геотермы с кривой солидуса перидотита с содержанием 0.2% H<sub>2</sub>O (Wyllie, 1979).

чает несколько разделов. В первом из них дается описание методов численной оценки генерации УВ породами НГМ свит бассейна. В следующем разделе приведены численные оценки объемов генерации различных фракций УВ породами этих свит. В оценках предполагается, что кероген органического вещества (ОВ) НГМ пород бассейна представлен смесью стандартных керогенов типа II и III, процесс крекинга которых описывается кинетическими спектрами, представленными в ПРИЛОЖЕНИИ. Следовательно, в этом разделе рассматривается история генерации УВ с предполагаемыми кинетическими спектрами крекинга керогена и температурной историей глубоких материнских свит, показанной на рис. 2а. В последующем разделе обсуждаются основные события, оказавшие влияние на историю генерации УВ в бассейне. Раздел “ЗАКЛЮЧЕНИЕ” содержит основные выводы по рассчитанному фракционному составу генерируемых УВ и времени их генерации.

### МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОЙ ОЦЕНКИ ИСТОРИИ ГЕНЕРАЦИИ УВ ПОРОДАМИ МАТЕРИНСКИХ СВИТ

Численная реконструкция термической истории литосферы Колтогор-Уренгойского грабена ЗСБ в районе скв. СГ-6, представленная на рис. 2а и 2б осуществлялась с помощью пакета программ моделирования “плоских” бассейнов ГАЛО (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016) и вспо-

могательного программного пакета ICE2020 (Galushkin, 2023), позволявшего рассчитывать термический режим и зрелость ОВ бассейна в условиях резких колебаний климата с неоднократным формированием и деградацией зон многолетне-мерзлых пород. Использование этих программ позволило построить термическую модель развития бассейна с учетом ряда нестандартных факторов, таких как: интрузивно-гидротермальная активность в ранней юре, ответственная за аномально высокий рост зрелости ОВ пород юры и триаса, тектоническое растрескивание пород нижних ярусов осадочного покрова и верхней части фундамента, ответственное за высокие градиенты температур в этой части разреза, и резкие колебания климата в плиоцене-четвертичном периоде. Указанные факторы не рассматривались в предыдущих реконструкциях термической эволюции осадочной толщи скв. СГ-6 (Конторович и др., 2013; Добрецов и др., 2013), полученных в рамках традиционной системы моделирования бассейнов TEMIS с заданием теплового потока в основании осадочной толщи.

Исходными данными для реконструкции, представленной на рис. 2, служили геологическая история развития исследуемого района (Конторович и др., 1975; Конторович и др., 2013), современный осадочный разрез бассейна и литологический состав его пород (табл. 1), значения температур и ОСВ, измеренные в современном разрезе бассейна (рис. 3а, 3б), а также геофизиче-

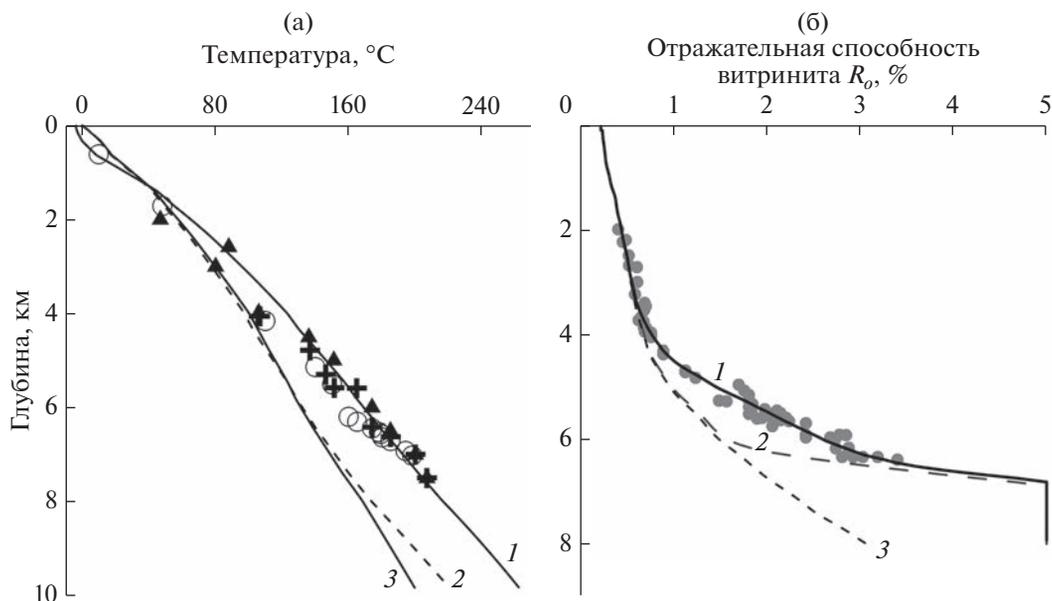
**Таблица 1.** Основные стадии эволюции ЗСБ в районе скв. Тюменская СГ-6

N	KG	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	Z	литология					
					км	гл	вул	алев	песч	изв
1	1	260.0	251.0	8.000	0.100	0.800	0.000	0.100	0.000	0.000
2	1	251.0	243.0	7.350	0.100	0.600	0.000	0.300	0.000	0.000
3	1	243.0	237.0	6.424	0.400	0.000	0.400	0.200	0.000	0.000
4	1	237.0	229.0	6.011	0.400	0.000	0.300	0.300	0.000	0.000
5	1	229.0	200.0	5.765	0.160	0.000	0.100	0.700	0.040	0.000
6	1	200.0	189.0	5.607	0.100	0.000	0.100	0.800	0.000	0.000
7	1	189.0	183.0	5.440	0.320	0.000	0.320	0.360	0.000	0.000
8	1	183.0	172.0	5.050	0.320	0.000	0.320	0.360	0.000	0.000
9	1	172.0	167.7	4.711	0.130	0.000	0.250	0.600	0.000	0.020
10	1	167.7	161.0	4.305	0.130	0.000	0.250	0.600	0.000	0.020
11	1	161.0	145.5	3.980	0.550	0.000	0.250	0.170	0.030	0.000
12	1	145.5	131.0	3.780	0.600	0.000	0.200	0.200	0.000	0.000
13	1	131.0	119.0	2.880	0.500	0.000	0.300	0.200	0.000	0.000
14	1	119.0	99.6	2.325	0.600	0.000	0.200	0.200	0.000	0.000
15	1	99.6	91.0	1.707	0.300	0.000	0.400	0.300	0.000	0.000
16	1	91.0	75.5	1.380	0.900	0.000	0.050	0.050	0.000	0.000
17	1	75.5	60.0	0.982	0.600	0.000	0.000	0.000	0.400	0.000
18	1	60.0	55.0	0.623	0.150	0.000	0.000	0.850	0.000	0.000
19	1	55.0	38.0	0.308	0.500	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000
20	1	38.0	24.0	0.158	0.300	0.000	0.000	0.700	0.000	0.000
21	4	24.0	4.0	0.300	—	—	—	—	—	—
22	2	4.0	1.8	—	—	—	—	—	—	—
23	1	1.8	0.0	0.070	0.500	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000

Примечания: N номер стадии развития бассейна; KG: тип стадии (1 – отложение осадков, 2 – перерыв, 4 – эрозия). t<sub>1</sub> и t<sub>2</sub> – время начала и конца стадии в млн лет, Z глубина основания осадочного слоя в современном разрезе бассейна при KG = 1 или амплитуда эрозии при KG = 4. Литология – литологический состав пород: гл – глины и аргиллиты, вул – вулканиты, алев – алевролиты, песч – песчаники, изв – известняки, ОВ – органика.

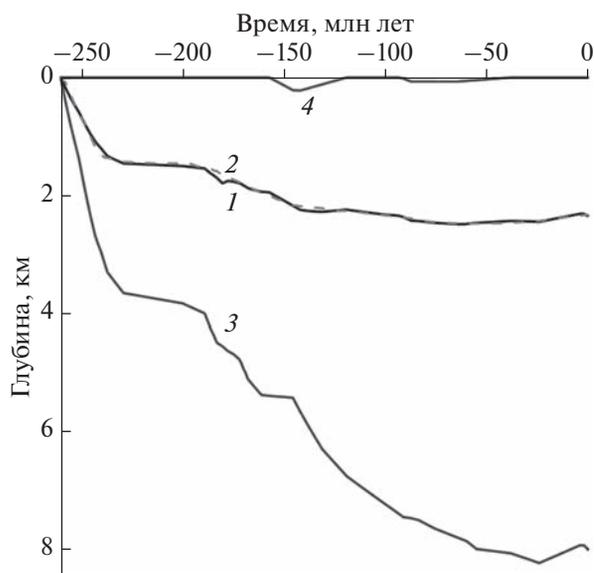
ские данные по строению фундамента и составу его пород (Кравченко, 2012; Melnik et al., 2015). Принципы моделирования термической истории осадочных бассейнов в системе ГАЛО подробно описаны в (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016). Как и в других системах моделирования, система ГАЛО учитывает отложение пористых осадков с переменной скоростью, их уплотнение; эрозию, зависимость температурных и физических характеристик пород от их литологического состава, глубины погружения и температуры; рассматривает изменение теплопроводности матрицы пород и поровых вод от температуры (Галушкин, 2007). В расчетах теплофизических характеристик осадочных пород используются среднемировые теплофизические параметры соответствующих литологических единиц (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016). Соответствующие расчеты для смесей пород, указанных в табл. 1, проводились согласно алгоритмам, подробно описанным в цитированных работах. Исключение составляли вулканиты, алевролиты и песчаники, формировавшие осадочные породы первых 9 стадий развития бассейна в табл. 1. Для пород перми, триаса, ниж-

ней и средней юры использовались нестандартные параметры уплотнения, чтобы объяснить их аномально высокую пористость, наблюдаемую на глубинах 6–8 км. При решении уравнения теплопроводности на верхней границе области счета задавались среднегодовые температуры на поверхности (см. кривую палеоклимат на рис. 2а) и постоянная температура  $T_m = 1150^\circ\text{C}$  поддерживалась на нижней границе области счета,  $Z_m$ . Эта граница в процессе счета углублялась от начального значения 112 км на толщину осадочного чехла. Принципы расчета параметров  $Z_m$  и  $T_m$  в системе ГАЛО обсуждаются в (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016). Применение пакетов программ ГАЛО и ICE2020 позволило реконструировать термическую историю осадочной толщи бассейна с учетом указанных выше нестандартных факторов (рис. 2). Существенно, что эта история согласуется с вариациями тектонического погружения бассейна (рис. 4), с наблюдаемым разрезом бассейна (рис. 2; табл. 1) и со значениями температур и ОСВ, измеренными в современном осадочном разрезе ЗСБ в районе скв. СГ-6 (кривые 1 на рис. 3а, 3б).



**Рис. 3.** Распределение температуры (а) и ОСВ (б) с глубиной в современном разрезе ЗСБ в районе скв. СГ-6. Кривые 1 – значения, рассчитанные с учетом внедрения силла в ранней юре, разуплотнения пород нижних горизонтов осадочного покрова и кровли фундамента, гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене и резких колебаний климата в плиоцен-четвертичное время. Кривая 2 на рис. а – расчеты без эффекта разуплотнения. Кривая 2 на рис. б – расчеты без теплового эффекта гидротермальной активности. Кривая 3 на рис. а – распределение температур, вычисленное без эффекта разуплотнения пород, без гидротермальной активности и без учета резких вариаций климата в плиоцен-четвертичное время. Кривая 3 на рис. б – распределение ОСВ, вычисленное без учета теплового эффекта от внедрения силла в ранней юре и гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене. Символы – значения температур и ОСВ, измеренные в современном разрезе скв. СГ-6 и опубликованные в работах (Фомин и др., 2001; Беляева, 2005; Белоконь-Карасева и др., 2006; Мясникова, Оксенойд, 2012; Кравченко, 2012; Богоявленский и др., 2013).

Термическая история осадочной толщи и литосферы ЗСБ в районе скв. СГ-6, представленная на рис. 2а, 2б, включала еще ряд событий, помимо отмеченных выше, оказавших заметное влияние на историю созревания ОВ и реализацию УВ потенциала бассейна. К таким событиям относятся интенсивное остывание и растяжение литосферы в начальный рифтогенный этап развития бассейна и две тепловых активизации литосферы, одна из которых замедляла остывание бассейна в позднем триасе, а вторая объясняла 300 метровую эрозию осадочного чехла в неогене (рис. 2а). Продолжительность и амплитуда указанных событий оценивались из анализа временных вариаций амплитуд тектонического погружения бассейна (рис. 4; Galushkin, 2016). Помимо этого в модели рассматривались также два кратковременных тепловых импульса, один из которых был связан с внедрением силла в ранней юре, а другой – с гидротермальной активностью в позднем плиоцене-раннем плейстоцене. Оба этих импульса не имели влияния на кривую тектонического погружения бассейна, но они объясняли характерные изменения ОСВ с глубиной в современном разрезе бассейна. Продолжительность и амплитуда этих импульсов оценивались из условия близости рас-



**Рис. 4.** Вариации в тектоническом погружении бассейна в районе скв. СГ-6. 1 (сплошная линия) – тектоническое погружение поверхности фундамента, вычисленное путем удаления нагрузки воды и осадков с поверхности фундамента; 2 – тектоническое погружение поверхности фундамента, вычисленное путем учета вариаций в распределении плотности пород фундамента с глубиной; 3 – изменение мощности осадочного чехла; 4 – палеоглубина моря.

считанного распределения ОСВ их измеренным значениям (рис. 3б).

Существенно, что в модели термической истории бассейна на рис. 2 значения ОСВ вычислялись с использованием нового модифицированного спектра созревания витринита EASY%RoDL из работ (Burnham, 2017; Burnham et al., 2017). Предыдущий спектр EASY%Ro (Sweeney, Burnham, 1990) долгое время широко использовался для оценки степени созревания ОБ, но недавние исследования показали, что этот алгоритм может завышать значения %Ro на 0.1–0.15% в пределах “окна” генерации нефти при моделировании нефтеносных бассейнов. Поэтому, в работе (Nielsen et al., 2015) была предложена скорректированная кинетическая модель созревания витринита BASIN%Ro. Она лучше соответствовала данным, наблюдаемым в нефтегазонасных бассейнах мира, но плохо описывала результаты экспериментальных исследований преобразования витринита. В 2017 г. был предложен новый кинетический спектр созревания витринита EASY%RoDL, который хорошо описывал как геологические, так и экспериментальные данные (Burnham, 2017). Энергии активации в этом спектре смещены в сторону более высоких значений по сравнению с моделью EASY%Ro, а частотный фактор реакций увеличен до значения  $2 \times 10^{14}$  1/с, вместо  $1 \times 10^{13}$  1/с в прежней модели. Как результат, новый спектр демонстрирует более медленное созревание витринита в пределах “нефтяного окна”, чем в модели EASY%Ro.

Расчет генерации УВ породами материнских свит, рассматриваемый в следующем разделе, проводится с использованием программного пакета SED3-35, являющегося частью системы моделирования бассейнов ГАЛО. Пакет SED3-35 позволяет рассчитывать генерацию отдельных фракций УВ в 3-х (нефть, газ, кокс), 4-х ((тяжелая и легкая нефть, газ и кокс) и 5-ти (тяжелая и легкая нефть, жирный и сухой газ и кокс) компонентных системах, если известны температурная история свиты и кинетический спектр генерации УВ. Помимо температурной истории материнских свит, представленной на рис. 2а, для расчета генерации различных фракций УВ требуются кинетические спектры керогенов, т.е. параметры реакций, управляющих процессами созревания керогенов (энергии активации  $E_i$ , частотные факторы  $A_i$  и исходные потенциалы реакций  $X_{i0}$ ). В наших расчетах керогены ОБ материнских пород изучаемого района представлялись смесью стандартного керогена типа II (исходный потенциал  $HI = 377$  или  $611$  мг УВ/г  $C_{орг}$ ) и стандартного керогена типа III (исходный потенциал  $HI = 160$  мг УВ/г  $C_{орг}$ ) (см. следующий раздел). Следовательно, предполагалось, что доля первого керогена в смеси, равная, скажем,  $\beta$ , преобразовывалась по спектру

стандартного керогена типа II, а второго с долей в смеси  $(1 - \beta)$  преобразуется по спектру стандартного керогена типа III. При этом исходный потенциал генерации УВ породами рассматриваемой материнской свиты,  $HI$ , связан с исходными потенциалами  $HI_1$  и  $HI_2$  керогенов смеси соотношением:  $HI = [\beta \times HI_1 + (1 - \beta) \times HI_2]$ . В наших расчетах использовались 4-х компонентные кинетические спектры генерации УВ (тяжелая и легкая нефть, газ и кокс) для стандартных керогенов типа II и III, разработанные во Французском институте нефти (см. Приложение). 4-х компонентные спектры генерации УВ отличаются более детальным описанием процессов вторичного крекинга УВ по сравнению со стандартными 3-х и 5-ти компонентными. Выбор кинетических спектров для описания крекинга керогена материнских пород является неоднозначной задачей, поэтому история генерации УВ, рассматриваемая в данной статье, представляет лишь один из вероятных вариантов истории реализации нефтегазоматеринского потенциала бассейна. Основой выбранного варианта служат предполагаемые конкретные кинетические спектры крекинга керогенов и конкретная температурная история погружающихся материнских свит бассейна (рис. 2а).

#### ИСТОРИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ОСНОВНЫХ НЕФТЕГАЗОМАТЕРИНСКИХ СВИТ БАСЕЙНА

Нефтегазоматеринские породы зафиксированы в широком интервале глубин осадочного разреза Колтогор-Уренгойского грабена в районе сверхглубоких скважин СГ-6 и СГ-7. В триас-ранне-среднеюрских отложениях доминируют породы с повышенным газовым генерационным потенциалом. От баженовской свиты до юрских и триасовых осадочных отложений и далее в базальтовых толщах зафиксирована периодическая, пульсационная обогащенность отложений УВ-газами. В этих районах впервые для севера Западной Сибири по результатам испытаний в условиях высоких температур и аномальных давлений получены притоки газа с глубины более 5 и даже 6 км (Белоконь-Карасева и др., 2006). Представляет интерес численно оценить степень реализации потенциала генерации УВ основными нефтегазоматеринскими свитами (НГМС) в нашей модели термической эволюции бассейна. Для решения этой задачи необходимо, во-первых, знать историю изменения температуры в процессе погружения материнских свит и, во-вторых, знать кинетический спектр керогена материнских пород, то есть параметры кинетических реакций, описывающих процессы первичного и вторичного крекинга керогена. Численная реконструкция термической истории бассейна представлена на рис. 2. Кинетические спектры ге-

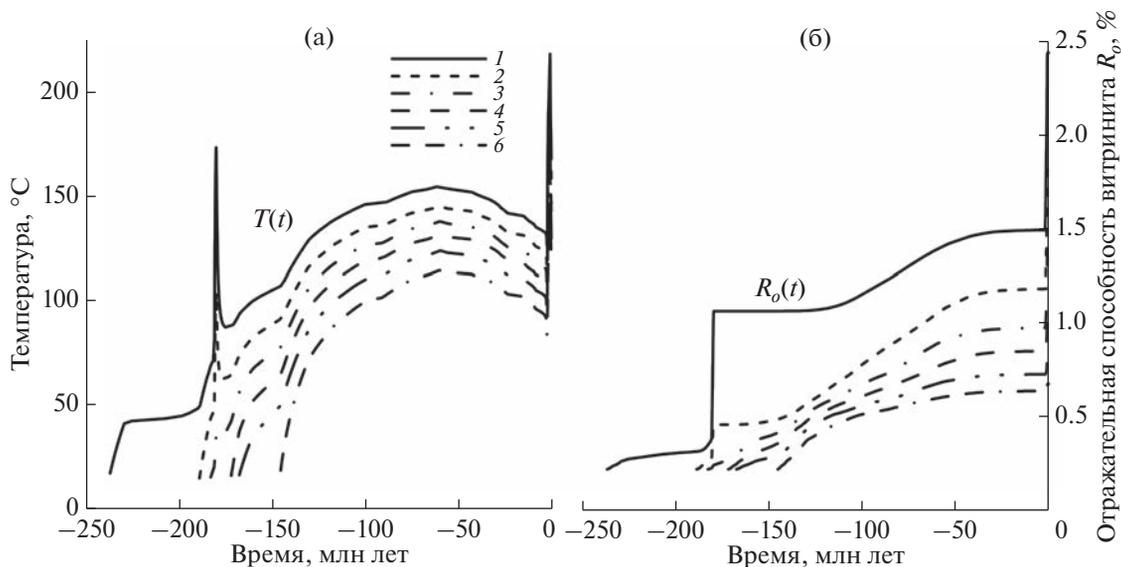


Рис. 5. Изменение температуры (а) и ОСВ (б) в истории погружения подошвы и кровли пурской (1), тогурской (2, 3), тюменской (4, 5) и баженовской (6) свит осадочного разреза скв. СГ-6.

нерации УВ для керогена материнских пород строились на основании известных 4-х компонентных спектров для генерации УВ керогенами I-ого, II-ого и III-его типов, опубликованных в базах данных пакетов MATOIL, TEMISPACK и других. При этом доли спектров подбираются так, чтобы состав смеси керогенов и ее полный исходный потенциал не противоречили оценкам типа керогена и значениям его исходного потенциала, приведенным в литературе для рассматриваемой материнской породы.

**Пурская свита.** Она представлена толщей аргиллитов, глинистых алевролитов и глинистых песчаников среднего триаса на глубине от 6012 до 6191 м. В ней доминирует гумусовое ОВ со средним содержанием  $C_{орг} = 1.75\%$  (Белоконь-Карасева и др., 2006). Генерация УВ породами пурской свиты описывается в нашей модели стандартным четырехкомпонентным кинетическим спектром генерации УВ керогеном типа III с исходным потенциалом  $HI = 160$  мг УВ/г  $C_{орг}$ . Температурная история этой свиты и изменение зрелости ее ОВ показаны на рис. 5а, 5б кривыми 1. Можно видеть, что внедрение силла 181 млн лет назад в приповерхностные слои фундамента привело к повышению температуры пород пурской свиты до  $174^\circ\text{C}$  (рис. 5а) и скачкообразному увеличению степени созревания ОВ от значений ОСВ  $R_o = 0.37$  до  $1.07\%$  (рис. 5б). Соответственно, реализация потенциала генерации УВ выросла от низких значений менее  $0.1$  мг УВ/г  $C_{орг}$  до внедрения силла до  $74$  мг УВ/г  $C_{орг}$  после его внедрения. При прохождении тепловой волны, вызванной внедрением силла в приповерхностные слои фундамента, концентрация тяжелой нефти сначала

увеличилась до  $21.5$  мг УВ/г  $C_{орг}$ , а затем при высоких температурах под влиянием реакций вторичного крекинга уменьшилась до  $4.5$  мг УВ/г  $C_{орг}$  (кривая 2 на рис. 6а). В то же время генерация легкой нефти и газа под влиянием той же тепловой волны достигла  $29.5$  и  $21.5$  мг УВ/г  $C_{орг}$ , соответственно (кривые 3 и 4 на рис. 6а). При дальнейшем погружении свиты (рис. 2) степень созревания ее ОВ плавно возрастала до  $R_o = 1.5\%$ , и вместе с ней росла и реализация потенциала генерации УВ (кривые 1 на рис. 5б и 6а).

Новые резкие изменения зрелости ОВ и генерации УВ в тепловой истории рис. 2 должны были наблюдаться в период гидротермальной активности бассейна в позднем плиоцене-раннем плейстоцене. Тепловое влияние гидротермальной активности, охватывающей в период с  $2.2$  по  $0.7$  млн лет назад три нижних осадочных слоя (перми, раннего и среднего триаса), позволяло совместить рассчитанные значения ОСВ со значениями, измеренными в слоях позднего триаса и юры (сравни кривые 1 и 2 на рис. 4б). Гидротермальный теплоперенос в нижних слоях осадочного покрова привел к повышению температуры пород пурской свиты до  $220^\circ\text{C}$  (рис. 5б) и увеличил степень созревания ОВ до  $R_o = 2.44\%$  (рис. 5б). Соответственно, реализация потенциала генерации УВ выросла до  $134$  мг УВ/г  $C_{орг}$ . При этом тяжелая нефть почти полностью разложилась в результате вторичного крекинга (кривая 2 на рис. 6а). Генерация легкой нефти, достигнув максимума около  $38.3$  мг УВ/г  $C_{орг}$  в эоцене, почти не менялась до начала плейстоцена (кривая 3 на рис. 6а). Примерно  $1.6$  млн лет назад тепловой импульс от гидротермальной активности в нижних слоях осадочного

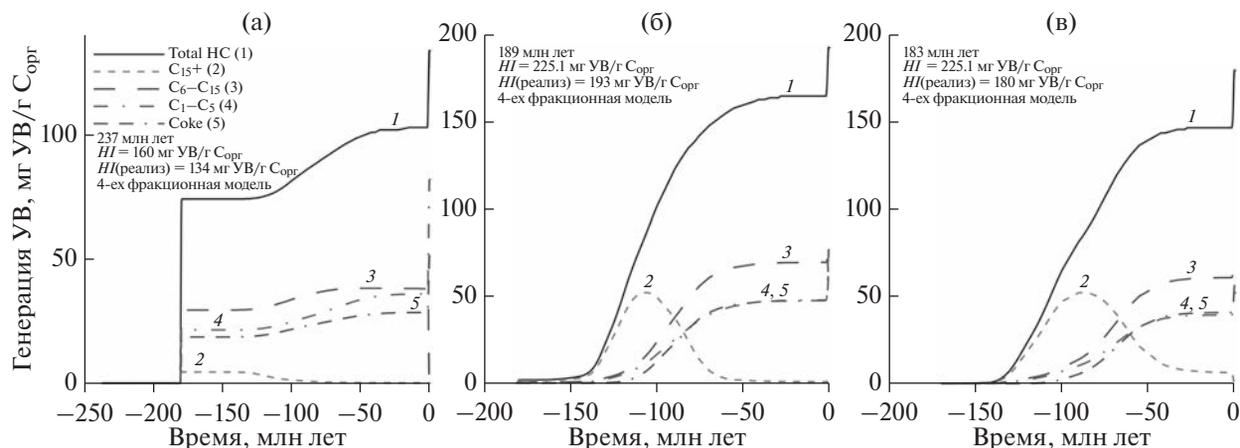


Рис. 6. Генерация различных фракций УВ в истории погружения пурской свиты (а) и пород в подошве (б) и кровле (в) тогурской свиты.

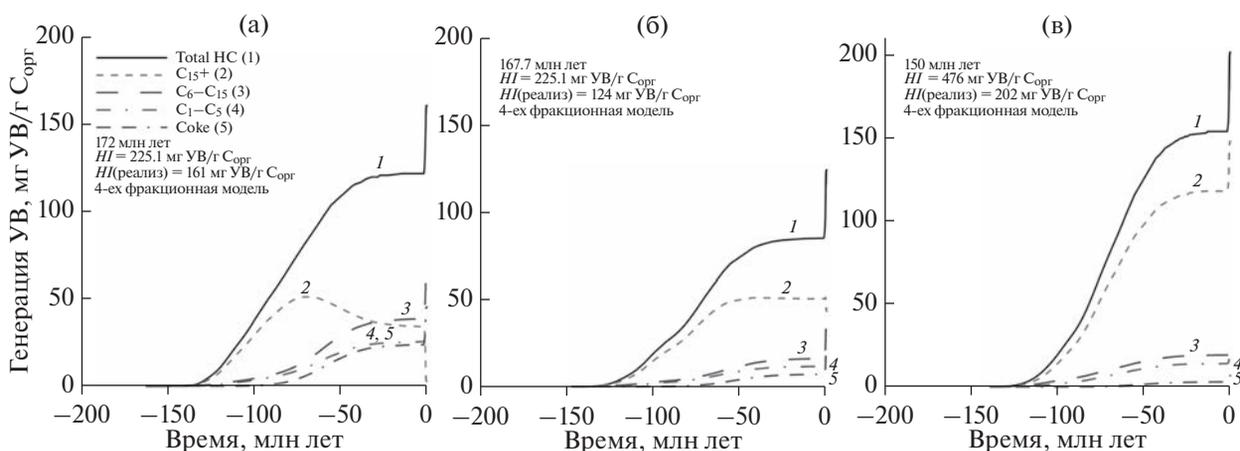


Рис. 7. Генерация различных фракций УВ в истории погружения пород в подошве (а) и кровле (б) тюменской свиты и баженовской свиты (в).

покрова достиг пурской свиты и начался резкий рост активности высокотемпературных реакций вторичного крекинга, вызвавший сокращение концентрации легкой нефти до современного значения около 0.88 мг УВ/г  $C_{орг}$  (кривая 3 на рис. 6а). Концентрация газовых УВ за тот же период времени увеличилась от 40 до 82 мг УВ/г  $C_{орг}$  (кривая 4 на рис. 6а). Хотя значения  $C_{орг}$  не влияют на результаты наших расчетов выхода различных фракций УВ на рис. 6 и 7, однако интересно оценить, насколько различаются значения исходного и современного  $C_{орг}$  для реконструированной нами термической истории материнской породы и предполагаемого кинетического спектра созревания керогена. Для этого воспользуемся алгоритмом, описанным, например, в работе (Галушкин, Котик, 2023). Оценки показывают, что при среднем содержании  $C_{орг} = 1.75\%$  для пород пурской свиты (Белоконь-Карасева и др., 2006) исходное содержание ОВ составляет 2.02%. При относительно низком исходном потенциале генерации

УВ такого содержания ОВ в породах свиты было недостаточно для заполнения 20% порового пространства жидкими УВ, а значит, и для достижения порога эмиграции жидких УВ по критерию, предложенному в (Espitalie et al., 1988). Что касается газовых УВ, то их миграция из матрицы материнских пород вполне вероятна.

**Тогурская свита.** Тогурская НГМС представлена аргиллитами и глинистыми алевролитами ранней юры на глубинах от 5048 до 5425 м. В породах этой свиты доминирует гумусовое ОВ со средним содержанием  $C_{орг} = 1.09\%$ , хотя в отдельных пропластах оно может повышаться до 7.1% (Белоконь-Карасева и др., 2006). В наших расчетах ОВ пород тогурской свиты представлялось смесью 30% стандартного керогена типа II с исходным потенциалом  $HI = 377$  мг УВ/г  $C_{орг}$  и 70% стандартного керогена типа III, так что полный исходный потенциал смеси  $HI = 225.1$  мг УВ/г  $C_{орг}$ . Кинетический спектр, описывающий процесс генерации УВ этой смеси керогенов, определялся как сумма

стандартных четырехкомпонентных спектров соответствующих типов керогенов в указанных выше долях. Температурная история пород в основании и кровле этой свиты, а также изменение зрелости их ОВ, представлены кривыми 2 и 3 на рис. 5а и 5б. Внедрение силла 181 млн лет назад в приповерхностные слои фундамента привело к повышению температуры пород в основании тогурской свиты до 105°C (кривая 2 на рис. 5а) и увеличению степени созревания ОВ до значения ОСВ  $R_o = 0.46\%$ , близкого к началу формального окна генерации нефти (кривая 2 на рис. 5б). То же событие практически не отразилось на температурной ( $T(t)$ ) и катагенерической ( $R_o(t)$ ) истории пород в кровле тогурской свиты (кривые 3 на рис. 5а и 5б). Внедрение силла 181 млн лет назад не нашло отражение и в истории генерации УВ породами свиты (рис. 6б, 6в). Расчеты показывают, что генерация тяжелой нефти в породах основания свиты достигла максимума в альбе и на 20 млн лет позже в породах кровли свиты (кривые 2 на рис. 6б, 6в). Погружение свиты в позднем мелу сопровождалось деградацией тяжелой нефти в результате ее вторичного крекинга при непрерывном росте генерации легкой нефти и газа (кривые 2–4 на рис. 6б, 6в). При низком среднем содержании ОВ в породах тогурской свиты генерация ими жидких УВ была не достаточна для заполнения 20% порового пространства жидкими УВ, поэтому порог первичной эмиграции жидких УВ по критерию (Espitalie et al., 1988) здесь не достигался. Поэтому основной объем фракции тяжелой нефти жидких УВ, генерированный в породах свиты, оставался в матрице пород. Согласно расчетам он полностью деградировал к настоящему времени, и концентрация тяжелой нефти в современных породах подошвы и кровли свиты составляла 0.00765 и 0.165 мг УВ/г  $C_{орг}$ , соответственно (кривые 2 на рис. 6б, 6в).

Гидротермальный теплоперенос в нижних слоях осадочного покрова в позднем плиоцене-раннем плейстоцене вызвал повышение температуры в породах основания и кровли тогурской свиты до 200 и 185°C и увеличение степени созревания ОВ до 1.80 и 1.40% ( $\%R_o$ ), соответственно (рис. 5а и 5б). Реализация потенциала генерации УВ выросла при этом до значений 193 и 180 мг УВ/г  $C_{орг}$  (кривые 1 на рис. 6б, 6в). Тяжелая нефть, как отмечалось выше, почти полностью разложилась. Генерация легкой нефти достигла максимума около 72 мг УВ/г  $C_{орг}$ , причем в подошве свиты это событие имело место около 1.25 млн лет назад, а в ее кровле — около 0.75 млн лет назад. Затем эта нефть частично деградировала из-за реакций вторичного крекинга и в настоящее время ее концентрация по расчетам составляет 51.9 и 71.4 мг УВ/г  $C_{орг}$  (кривые 3 на рис. 6б, 6в). Концентрация газовых УВ увеличилась за время гидротермальной активности в

позднем плиоцене-раннем плейстоцене от 47.7 до 77.5 мг УВ/г  $C_{орг}$  в породах подошвы и от 39.4 до 56.3 мг УВ/г  $C_{орг}$  в породах кровли свиты (кривые 4 на рис. 6б, 6в). Заканчивая рассмотрение тогурской свиты отметим, что при среднем содержании  $C_{орг} = 1.09\%$  (Белоконь-Карасева и др., 2006) исходное содержание ОВ по оценкам должно было составлять 1.36 и 1.34% для пород в основании и кровле свиты. Такие значения оказались не достаточными для достижения порога эмиграции жидких УВ, упомянутого выше.

**Тюменская свита.** Тюменская НГМС выполнена глинистыми породами средней юры на глубинах от 4305 до 4705 м. В породах свиты также доминирует гумусовое ОВ со средним содержанием  $C_{орг} \approx 2.00\%$  (Белоконь-Карасева и др., 2006; Конторович и др., 2002). Состав ОВ пород тюменской свиты предполагался аналогичным составу ОВ тогурской свиты, то есть кероген представлялся смесью 30% стандартного керогена типа II с исходным потенциалом  $HI = 377$  мг УВ/г  $C_{орг}$  и 70% стандартного керогена типа III, так что полный исходный потенциал смеси  $HI = 225.1$  мг УВ/г  $C_{орг}$ . Температурная история пород в основании и кровле тюменской свиты вместе с изменением зрелости их ОВ показаны кривыми 4 и 5 на рис. 5а, 5б.

Согласно расчетам температура пород в основании свиты достигала максимума около 132°C в среднем палеоцене, затем снижалась до 103°C около 2 млн лет назад, потом снова поднималась до 174°C около 700 тысяч лет назад под влиянием гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене и опустилась до 138°C в настоящее время (кривая 4 на рис. 5а). ОСВ для пород основания свиты возрастала до 0.853% около 2 млн лет назад и затем до значения 1.11% в настоящее время (кривая 4 на рис. 5б). Соответственно, реализация УВ потенциала после постепенного роста до 122 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад резко увеличилась до 161 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 1 на рис. 7а). Расчеты показывают, что генерация тяжелой нефти в породах основания свиты достигла максимума в 51 мг УВ/г  $C_{орг}$  в маастрихте, затем уменьшалась до 34 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и деградировала до 2.8 мг УВ/г  $C_{орг}$  в настоящее время из-за активности реакций вторичного крекинга (кривая 2 на рис. 7а). Концентрация легкой нефти постепенно росла до 39 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и затем быстро увеличилась до 67.5 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 3 на рис. 7а). Последнее увеличение обязано как реакциям первичного крекинга керогена, так и вторичному крекингу тяжелой нефти при высоких температурах во время гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене. Генерация газообразных УВ постепенно

росла до 25.5 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и скачком увеличилась до 45.3 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 4 на рис. 7а).

Для пород кровли тюменской свиты характерна менее напряженная история изменения температуры пород и зрелости их ОВ. По мере погружения породы температура росла до 125°C в среднем палеоцене, затем плавно снижалась до 94°C около 2 млн лет назад, резко увеличилась до 159°C около 660 тысяч лет назад под влиянием гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене и опустилась до 129°C в настоящее время (кривая 5 на рис. 5а). Степень созревания ОВ пород кровли свиты постепенно росла до 0.73% около 2 млн лет назад, а затем быстро увеличилась до 0.86% в настоящее время (кривая 5 на рис. 5б). Соответственно, реализация УВ потенциала после постепенного роста до 85 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад резко возросла до 124 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 1 на рис. 7б). Генерация тяжелой нефти в породах кровли тюменской свиты постепенно увеличивалась до 50 мг УВ/г  $C_{орг}$  до палеоцена и почти не менялась до плейстоцена. Во время гидротермальной активности около 900 тысяч лет назад она достигла максимума (51.2 мг УВ/г  $C_{орг}$ ) и частично деградировала до 43.2 мг УВ/г  $C_{орг}$  в настоящее время из-за активности реакций вторичного крекинга (кривая 2 на рис. 7б). Генерация легкой нефти постепенно росла до 16.1 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и затем скачком увеличилась до 35.8 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 3 на рис. 7б). Генерация газообразных УВ плавно увеличивалась до 11.5 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и затем скачком росла до 24 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 4 на рис. 7б).

При среднем содержании  $C_{орг} = 2\%$  в породах тогурской свиты (Белоконь-Карасева и др., 2006) исходное содержание ОВ по оценкам должно было составлять 2.38 и 2.28% для пород в основании и кровле свиты. Как и для тогурской свиты, такие значения исходного  $C_{орг}$  оказались не достаточными для достижения порога первичной эмиграции жидких УВ из матрицы пород тюменской свиты по критерию (Espitalie et al., 1988), и генерированные жидкие УВ должны бы остаться в пределах матрицы материнских пород.

**Баженовская свита** – самая известная из НГМС юры. В скв. Тюменская СГ-6 она представлена преимущественно аргиллитами позднечуковского возраста на глубинах от 3782 до 3844 м (рис. 2). Породы содержат в основном аквагенный тип ОВ. Его содержание ( $C_{орг}$ ) колеблется от 1.68 до 9.83%. Относительно высокие значения водородного индекса  $HI$  ( $HI = 200–590$  мг УВ/г  $C_{орг}$ ) свидетельствуют о сохранении высокого нефтегенерационного потенциала отложений, что харак-

терно как для изучаемой площади, так и почти для всей территории Западной Сибири (Богоявленский и др., 2013). ОВ пород баженовской свиты в наших расчетах представлено смесью 70% стандартного морского керогена типа II с исходным потенциалом  $HI = 611$  мг УВ/г  $C_{орг}$  и 30% стандартного керогена типа III, так что полный исходный потенциал смеси  $HI = 476$  мг УВ/г  $C_{орг}$ . Как и выше, кинетический спектр, описывающий процесс генерации УВ такой смесью керогенов, определялся как сумма стандартных четырехкомпонентных спектров соответствующих типов керогенов со своими энергиями активации, своим частотным фактором и с исходными потенциалами реакций, нормированными на долю данного керогена в смеси. Кривые 6 на рис. 5а и 5б представляют численные реконструкции температурной и катагенической истории пород баженовской свиты в осадочном разрезе скв. Тюменская СГ-6. Согласно рис. 5а температура пород в процессе погружения баженовской свиты постепенно увеличивается до 115°C в палеоцене, затем плавно снижается до 84°C около 2 млн лет назад, снова растет до 142°C около 760 тысяч лет назад под влиянием гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене и опускается до 117°C в настоящее время (кривая 6 на рис. 5а). Степень преобразования ОВ пород свиты постепенно растет до 0.64% около 2 млн лет назад и потом скачком до 0.68% в настоящее время (кривая 6 на рис. 5б). Реализация УВ потенциала после постепенного роста до 154 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад быстро увеличивается до 202 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 1 на рис. 7в). Генерация тяжелой нефти в породах баженовской свиты постепенно росла до 118 мг УВ/г  $C_{орг}$  до плейстоцена и достигла максимума (148 мг УВ/г  $C_{орг}$ ) в настоящее время (кривая 2 на рис. 7в). Генерация легкой нефти также постепенно увеличивалась до 19.1 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад и затем скачком до 27.2 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 3 на рис. 7в). И, наконец, генерация газообразных УВ плавно растет, достигая значения 14 мг УВ/г  $C_{орг}$  около 2 млн лет назад, и скачком увеличивается до 20 мг УВ/г  $C_{орг}$  к настоящему времени (кривая 4 на рис. 7в). Верхнеюрские аргиллиты баженовской свиты (интервал 3783–3844 м) содержат высокие концентрации ОВ (2.6–12.6%, в среднем 5.1%; Конторович и др., 2002). При среднем современном содержании  $C_{орг} = 5.1\%$  в породах баженовской свиты исходное содержание ОВ по оценкам должно было составлять 6.39%. Относительно высокие значения  $C_{орг}$  и исходного потенциала генерации УВ ( $HI = 476$  мг УВ/г  $C_{орг}$ ) были достаточны для достижения порога первичной миграции жидких УВ из матрицы пород баженовской свиты, определяемого по заполнению 20% порового пространства

жидкими УВ (Espitalie et al., 1988). Согласно расчетам этот порог достигается на границе мела и кайнозоя (около 65 млн лет назад), когда зрелость ОВ достигла значения 0.6%  $R_o$  (кривая 6 на рис. 5б).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая история литосферы Колтогорско-Уренгойского грабена в районе скв. СГ-6, представленная на рис. 2, использовалась в данной статье для расчета генерации УВ породами материнских свит бассейна. Эта история отличается от предшествующей реконструкции термической истории бассейна в (Галушкин и др., 1996) и от реконструкций, предложенных в работах (Конторович и др., 2013; Добрецов и др., 2013). Последние были получены в рамках традиционной системы моделирования бассейнов TEMIS с подбором теплового потока в основании осадочной толщи. Основное отличие модели термического развития бассейна, представленной на рис. 2, от предшествующих касается предположений о внедрении силла в приповерхностные слои фундамента в ранней юре и о гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене. Предположения основаны на детальном анализе изменения ОСВ в породах юры и триаса. Оба события оказали заметное влияние на историю реализации УВ потенциала НГМ пород триаса и юры. Так, внедрение силла в ранней юре привело к выходу пород пурской свиты из “окна генерации нефти” ( $0.5 \lesssim R_o \lesssim 1.30\%$ ), достижению ими высокой степени катагенеза (1.5%), и почти полной деградации генерированной тяжелой нефти (рис. 6а). Потенциал генерации УВ был реализован при этом почти наполовину (кривая 1 на рис. 6а) и генерированные УВ представлены легкой нефтью и газом (кривые 3 и 4 на рис. 6а).

Влияние теплового импульса от ранне-юрского силла почти не затронуло генерационную историю юрских отложений (кривые 2–6 на рис. 5б; рис. 6б, 6в и 7а, 7б, 7в), в то время как второй импульс тепла, который в нашей модели связан с гидротермальной активностью в нижних горизонтах осадочного покрова в течение позднего плиоцена-раннего плейстоцена, отразился на реализации УВ потенциала НГМ пород как триаса, так и юры (рис. 5, 6, 7). Для пурской свиты триаса он привел к скачкообразному увеличению реализации потенциала генерации УВ с 47 до 84%, деградации более 97% массы легкой нефти, генерированной в матрице пород свиты и удвоению генерированной массы газа (рис. 6а). Дополнительный перенос тепла гидротермами в раннем плиоцене-позднем плейстоцене привел к увеличению реализации потенциала генерации УВ на 17 и 24% в НГМ породах подошвы и кровли тогурской свиты, соответственно (кривые 1 на рис. 6б, 6в). При этом концентрация легкой нефти, достигнув мак-

симума около 72 мг УВ/г  $C_{орг}$ , сократилась на 39% в подошве и менее чем на 1% в кровле свиты (кривые 3 на рис. 6б, 6в). За то же время концентрация газовых УВ, генерируемых НГМ породами подошвы и кровли тогурской свиты, увеличилась на 62 и 43% соответственно.

В породах кровли и подошвы тюменской свиты эта гидротермальная активность увеличила реализацию УВ потенциала на 32 и 46% соответственно (кривые 1 на рис. 7а, 7б). При этом концентрация легкой нефти возросла почти в два раза (кривые 3 на рис. 7а, 7б) во многом за счет деградации тяжелой нефти. Последняя почти полностью деградировала в породах подошвы свиты и сократила свою массу почти на 20% в ее кровле (кривые 2 на рис. 7а, 7б). Концентрация газовых УВ, генерируемых породами подошвы и кровли тюменской свиты, увеличилась за то же время на 78 и 109%, соответственно (кривые 4 на рис. 7а, 7б).

В НГМ породах баженовской свиты тепловой импульс от гидротермальной активности в позднем плиоцене-раннем плейстоцене увеличил реализацию УВ потенциала на 31% (кривая 1 на рис. 7в), генерацию тяжелой нефти на 25% (кривая 2 на рис. 7в), генерацию легкой нефти на 42% (кривая 3 на рис. 7в) и генерацию газа на 43% (кривая 4 на рис. 7в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для расчетов генерации УВ материнскими породами триаса и юры использована термическая модель развития ЗСБ в районе скв. СГ-6, основанная на анализе вариаций тектонического погружения бассейна и согласии вычисленного и наблюдаемого осадочного разреза бассейна, а также вычисленных и наблюдаемых значений температур и ОСВ. Модель предполагает, что внедрение силла в приповерхностные слои фундамента в ранней юре и гидротермальная активность в нижних горизонтах осадочного покрова в позднем плиоцене-раннем плейстоцене оказали заметное влияние на историю реализации потенциала генерации УВ этих пород. Тяжелая нефть, генерированная породами пурской, тогурской и нижних горизонтов тюменской свит, деградировала почти полностью в результате вторичного крекинга (рис. 6, 7а). В породах баженовской и кровли тюменской свит тяжелая нефть преобладает среди генерируемых фракций УВ (рис. 7б, 7в). Согласно расчетам, к настоящему времени легкая нефть, не покинувшая матрицы материнских пород, полностью деградировала в породах триаса (рис. 6а), составляет заметную долю продуктов генерации УВ в породах подошвы тогурской свиты (рис. 6б) и кровле тюменской (рис. 7б) и преобладает в породах кровли тогурской (рис. 6в) и основания тюменской (рис. 7а) свит. Газовые УВ составляют заметную часть продуктов генерации

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций четырехфракционного крекинга морского керогена типа II с исходным протенциалом 611 мг УВ/г  $C_{орг}$  (Французский Институт Нефти, данные из ThemisSuite 2008, Menil-2002)

N	$E_n$ , энергия активации, Ккал/моль	$A_n$ , частотный фактор, $c^{-1}$	C14+	C6–C13	C1–C5	Кокс	$HI_n$
ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ			Исходный потенциал реакций (мг УВ/г $C_{орг}$ )				
1	46	$1.6 \times 10^{14}$	0.70	0.60	0.10	0.0	1.40
2	48	$1.6 \times 10^{14}$	6.45	3.08	1.09	0.0	10.63
3	50	$1.6 \times 10^{14}$	53.74	7.92	5.43	0.0	67.09
4	52	$1.6 \times 10^{14}$	156.63	14.04	14.04	0.0	184.71
5	54	$1.6 \times 10^{14}$	249.81	19.94	15.10	0.0	284.85
6	56	$1.6 \times 10^{14}$	7.43	7.31	14.16	0.0	28.90
7	58	$1.6 \times 10^{14}$	1.39	0.40	8.17	0.0	9.96
8	60	$1.6 \times 10^{14}$	0.00	0.00	9.78	0.0	9.78
9	62	$1.6 \times 10^{14}$	0.00	0.00	7.39	0.0	7.39
10	64	$1.6 \times 10^{14}$	0.00	0.00	5.07	0.0	5.07
11	66	$1.6 \times 10^{14}$	0.00	0.00	1.22	0.0	1.22
ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ			Весовые коэффициенты реакций (%)				
Тип УВ	$E_i$	$A_i$	$C_i$ , %	C(6–13)%	C(1–5)%	$C_{\text{кокс}}$ , %	
C14+	47	$4.60 \times 10^{10}$	24	41.63	23.09	35.28	
	51.6	$1.90 \times 10^{13}$	26	41.63	23.09	35.28	
	65.1	$3.85 \times 10^{16}$	50	41.63	23.09	35.28	
C6–C13	55.5	$3.76 \times 10^{12}$	50	–	58.75	41.25	
	67.2	$3.85 \times 10^{16}$	50	–	58.75	41.25	

N – номер реакции первичного крекинга керогена.  $HI_n$  – исходный потенциал интегральной генерации УВ.  $E_i$  – энергии активации реакций вторичного крекинга тяжелой (C14+) и легкой (C6–C13) нефти (Ккал/моль).  $A_i$  – частотный фактор реакций вторичного крекинга (1/с).  $C_i$  – доля i-той реакции в процессе вторичного крекинга (в %). C(6–13). C(1–5).  $C_{\text{кокс}}$  – доля (в %) легкой нефти, конденсата + сухого газа и кокса в продукте вторичного крекинга керогена.

УВ в тогурской и тюменской свитах и доминируют в пурской свите.

При относительно низких значениях  $C_{орг}$  и исходного потенциала генерации УВ генерации жидких УВ породами пурской, тогурской и тюменской свит было не достаточно для заполнения 20% порового пространства жидкими УВ, а значит, и для достижения порога эмиграции жидких УВ по критерию, предложенному в (Espitalie et al., 1988). Следовательно, вполне вероятно, что генерированные жидкие УВ не покидали матрицы этих пород и могли заметно деградировать в процессе вторичного крекинга. Что касается газовых УВ, то их миграция из матрицы материнских вполне вероятна. Для пород баженовской свиты с богатым исходным потенциалом генерации УВ и высоким  $C_{орг}$  порог первичной миграции жидких УВ достигался, по оценкам, около 65 млн лет назад и генерированные УВ, мигрировавшие в сторону ловушек, могли принимать участие в формировании месторождений жидких УВ.

В заключении отметим еще раз, что реконструкция термической истории бассейна и выбор кинетических спектров для описания крекинга

керогена материнских пород являются сложными и неоднозначными задачами, которые будут уточняться по мере поступления новых данных. Поэтому история генерации УВ, представленная в данной статье и опирающаяся на предполагаемые кинетические спектры крекинга керогенов и температурную историю погружающихся материнских свит бассейна на рис. 2а, можно рассматривать лишь как один из вероятных вариантов истории реализации нефтегазоматеринского потенциала бассейна.

Автор искренне благодарен научному редактору журнала “Геохимия” В.С. Севостьянову и своим рецензентам, замечания которых способствовали заметному улучшению содержания статьи.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ: КИНЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КРЕКИНГА КЕРОГЕНОВ

Как отмечалось, кинетический спектр крекинга керогена конкретной материнской свиты строился на основе 4-х компонентных спектров трех стандартных типов керогена, взятых из базы данных ThemisSuite 2008: морского керогена типа II с исход-

**Таблица 3.** Кинетические параметры реакций четырехфракционного крекинга континентального керогена типа III с исходным потенциалом 160 мг УВ/г  $C_{орг}$  (Французский Институт Нефти; данные из ThemisSuite 2008; Mahakam III)

N	$E_n$ , энергия активации, Ккал/моль	$A_n$ , частотный фактор, $c^{-1}$	C14+	C6–C13	C1–C5	Кокс	$HI_n$
ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ			Исходный потенциал реакций (мг УВ/г $C_{орг}$ )				
1	50	$3.0 \times 10^{15}$	1.28	0.00	0.16	0.0	1.44
2	52	$3.0 \times 10^{15}$	2.51	0.31	0.38	0.0	3.20
3	54	$3.0 \times 10^{15}$	5.96	1.13	1.07	0.0	8.16
4	56	$3.0 \times 10^{15}$	25.31	2.00	2.93	0.0	30.24
5	58	$3.0 \times 10^{15}$	30.91	5.94	5.55	0.0	42.40
6	60	$3.0 \times 10^{15}$	15.59	3.86	7.75	0.0	27.20
7	62	$3.0 \times 10^{15}$	5.00	2.64	6.28	0.0	13.92
8	64	$3.0 \times 10^{15}$	1.59	1.06	10.95	0.0	13.60
9	66	$3.0 \times 10^{15}$	0.30	0.52	11.66	0.0	12.48
10	68	$3.0 \times 10^{15}$	0.00	0.00	4.00	0.0	4.00
11	70	$3.0 \times 10^{15}$	0.00	0.00	3.04	0.0	3.04
12	72	$3.0 \times 10^{15}$	0.00	0.00	0.32	0.0	0.32
ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ			Весовые коэффициенты реакций (%)				
Тип УВ	$E_i$	$A_i$	$C_i$ , %	C(6–13)%	C(1–5)%	$C_{\text{кокс}}$ , %	
C14+	47	$4.60 \times 10^{10}$	24	41.63	23.09	35.28	
	51.6	$1.90 \times 10^{13}$	26	41.63	23.09	35.28	
	65.1	$3.85 \times 10^{16}$	50	41.63	23.09	35.28	
C6–C13	55.5	$3.76 \times 10^{12}$	50	–	58.75	41.25	
	67.2	$3.85 \times 10^{16}$	50	–	58.75	41.25	

N – номер реакции первичного крекинга керогена.  $HI_n$  – исходный потенциал интегральной генерации УВ.  $E_i$  – энергии активации реакций вторичного крекинга тяжелой (C14+) и легкой (C6–C13) нефти (Ккал/моль).  $A_i$  – частотный фактор реакций вторичного крекинга (1/с).  $C_i$  – доля i-той реакции в процессе вторичного крекинга (в %). C(6–13). C(1–5).  $C_{\text{кокс}}$  – доля (в %) легкой нефти, конденсата + сухого газа и кокса в продукте вторичного крекинга керогена.

ным потенциалом генерации  $HI = 611$  мг УВ/г  $C_{орг}$  (Menil-2002), керогена типа II, но с более бедным исходным потенциалом  $HI = 377$  мг УВ/г  $C_{орг}$  и континентального керогена типа III с  $HI = 160$  мг УВ/г  $C_{орг}$  (Mahakam III). Кинетические спектры для крекинга этих типов керогенов в рамках 4-х фракционной модели разработаны во Французском Институте Нефти и применяются в широко распространенном пакете моделирования МАТОИ. Эти спектры приведены в табл. 2 и 3. Отметим, что параметры реакций вторичного крекинга тяжелой и легкой нефти одинаковы для II-ого и III-его типов керогена. 4-х фракционный кинетический спектр крекинга керогена типа II с бедным исходным потенциалом  $HI = 377$  мг УВ/г ТОС был аналогичным спектру в табл. 2, но с нормировкой исходных потенциалов реакций первичного крекинга на суммарный потенциал 377 мг УВ/г  $C_{орг}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белоконь-Карасева Т.В., Башкова С.Е., Беляева Г.Л., Ехлаков Ю.А., Горбачев В.И. (2006) Перспективы нефтегазоносности глубоководных отложений севера Западной Сибири по данным сверхглубокого бурения. <http://www.geolib.ru/OilGasGeo/2006/06/Stat/stat01.html>
- Беляева Г.Л. (2005) Закономерности изменения степени катагенеза ОВ пород больших глубин в связи с прогнозом нефтегазоносности (на примере глубоких и сверхглубоких скважин). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Пермский государственный технический университет, Пермь, 2005.
- Богоявленский В.И., Полякова И.Д., Богоявленский И.В., Будагова Т.А. (2013) Перспективы нефтегазоносности больших глубин шельфа и суши Южно-Карского региона. *Георесурсы, геознергетика, геополитика*. 2(6), 1-21.

- Галушкин Ю.И., Симоненкова О.И., Лопатин Н.В. (1999) Влияние формирования гигантских скоплений газа на термический режим осадочной толщи Уренгойского месторождения Западно-Сибирского месторождения. *Геохимия*. (12), 1335-1344.
- Галушкин Ю.И. Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. М.: Научный мир, 2007, 456 с.
- Галушкин Ю.И., Котик И.С. (2023) Оценка реализации углеводородного потенциала нефтегазоматеринских пород юго-западного борта Коротайхинской впадины, Тимано-Печорский бассейн. *Геохимия*. **68**(4), 395-408.
- Добрецов Н.Л., Полянский О.П., Ревердатто В.В., Бабичев А.В. (2013) Динамика нефтегазоносных бассейнов в Арктике и сопредельных территориях как отражение мантийных плюмов и рифтогенеза. *Геология и геофизика*. **54** (8), 1145-1161.
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. и др. (1975) *Геология нефти и газа Западной Сибири*. М.: Недра, 250 с.
- Конторович А.Э., Данилова В.П., Фомин А.Н., Костырева Е.А., Борисова Л.С., Меленевский В.Н. (2002) Перспективы нефтегазоносности глубокозалегающих горизонтов севера Западной Сибири (Тюменская сверхглубокая скважина № 6) Известия Томского политехнического университета, *Геология и геохимия нефти и газа*. **303**(8), 45-48.
- Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Малышев Н.А. и др. (2013) Историко-геологическое моделирование процессов нефтидогенеза в мезозойско-кайнозойском осадочном бассейне Карского моря (бассейновое моделирование). *Геология и геофизика*. **54**(8), 1179-1226.
- Коробов А.Д., Коробова Л.А., 2011. Нефтегазоперспективный рифтогенно-осадочный формационный комплекс как отражение гидротермальных процессов в породах фундамента и чехла. *Геология нефти и газа*. (3), 15-24.
- Кравченко М.Н. (2012) Ресурсный потенциал углеводородов нижне-среднеюрских и доюрских глубокозалегающих горизонтов осадочного чехла северных районов Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Автореферат, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, каф. геологии и геохимии горючих ископаемых.
- Мясникова Г.П., Оксенюк Е.Е. (2012) Некоторые геологические результаты сверхглубокого бурения в Западной Сибири. *Нефть и газ*. **3**, 13-19.
- Фомин А.Н., Конторович А.Э., Красавчиков В.О. (2001) Катагенез органического вещества и перспективы нефтегазоносности юрских, триасовых и палеозойских отложений северных районов Западно-Сибирского мегабассейна. *Геология и Геофизика*. **42**(11-12), 1875-1887.
- Burnham A.K. (2017). *Advances needed for kinetic models of vitrinite reflectance*. Technical Report, December 2017, Stanford University.
- Burnham A.K., Peters K.E., Schenk O. (2017) Evolution of Vitrinite Reflectance Models. *AAPG Search and Discovery Article #41982*.
- Espitalie, J., Ungerer P., Irvin I., Marquis E. (1988). Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2-C5, C6-C15 classes of hydrocarbons formed *Org. Geochemistry*. **13**(4-6), 893-899.
- Galushkin Yu.I. (2016) *Non-standard problems in basin modeling*. Springer International Publishing Switzerland, 268 p.
- Galushkin Yu.I. (2023) Thermal history of the permafrost zone in the vicinity of the deep Tyumen SG-6 well, West Siberian Basin *Permafrost and Periglacial Processes*. **34**(1), 108-121. Article DOI; Internal Article ID: 17501252; Article ID: PPP2168.  
<https://doi.org/10.1002/ppp.2168>
- Melnik E.A., Suvorov V.D., Pavlov E.V., Mishenkina Z.R. (2015) Seismic and density heterogeneities of lithosphere beneath Siberia: Evidence from the Craton long-range seismic profile *Polar Science*. **9**. 119-129.
- Nielsen S.B., Clausen O.R., McGregor E. (2015) Basin %Ro: A Vitrinite Reflectance Model Derived from Basin and Laboratory Data. *Basin Research*. **29**(S1), 515-536.
- Sweeney J.J., Burnham A.K. (1990) Evolution of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bull.* **74**(10), 1559-1570.
- Wyllie P.J. (1979) Magmas and volatile components: *Am. Mineral.* **64**, 469-500.

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ДОННЫХ ОСАДКАХ МЕЛКОВОДНЫХ БУХТ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО

© 2023 г. А. А. Рюмина<sup>а</sup>, \*, П. Я. Тищенко<sup>а</sup>, Е. М. Шкирникова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

\*e-mail: Ryumina.aa@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Основной особенностью лабильных тяжелых металлов является их высокая способность к биоаккумуляции и биоассимиляции в природных средах. При высоких концентрациях они вызывают токсический эффект на живые организмы. Особенно ярко такие процессы наблюдаются в прибрежных мелководных зонах морских акваторий, наиболее сильно подверженных антропогенному воздействию. В статье приводятся содержания тяжелых металлов, концентрации органического углерода и гранулометрический состав кернов донных осадков из трех мелководных бухт залива Петра Великого, две из которых (бухта Воевода и Новгородская) имеют значительные площади, покрытые морской травой *Zostera marina* L. (зостера морская – ЗМ). Данные вертикального распределения тяжелых металлов и органического углерода в изученных кернах показали, что наибольшие содержания Zn и Cu (до 204 и 91 мг/кг соответственно) наблюдались в образцах из бухты Воевода, а наибольшие концентрации Mn и Pb (до 344 и 45 мг/кг соответственно) – в бухте Новгородской, где произрастают луга морской травы ЗМ. Наибольшее содержание Cr, Ni и Co (до 69, 31 и 13 мг/кг соответственно) отмечено в заливе Угловой, где морские травы практически отсутствуют. Помимо этого в бухте Воевода обнаружена линейная зависимость между концентрацией Zn, Pb, Cu и Ni и содержанием органического углерода.

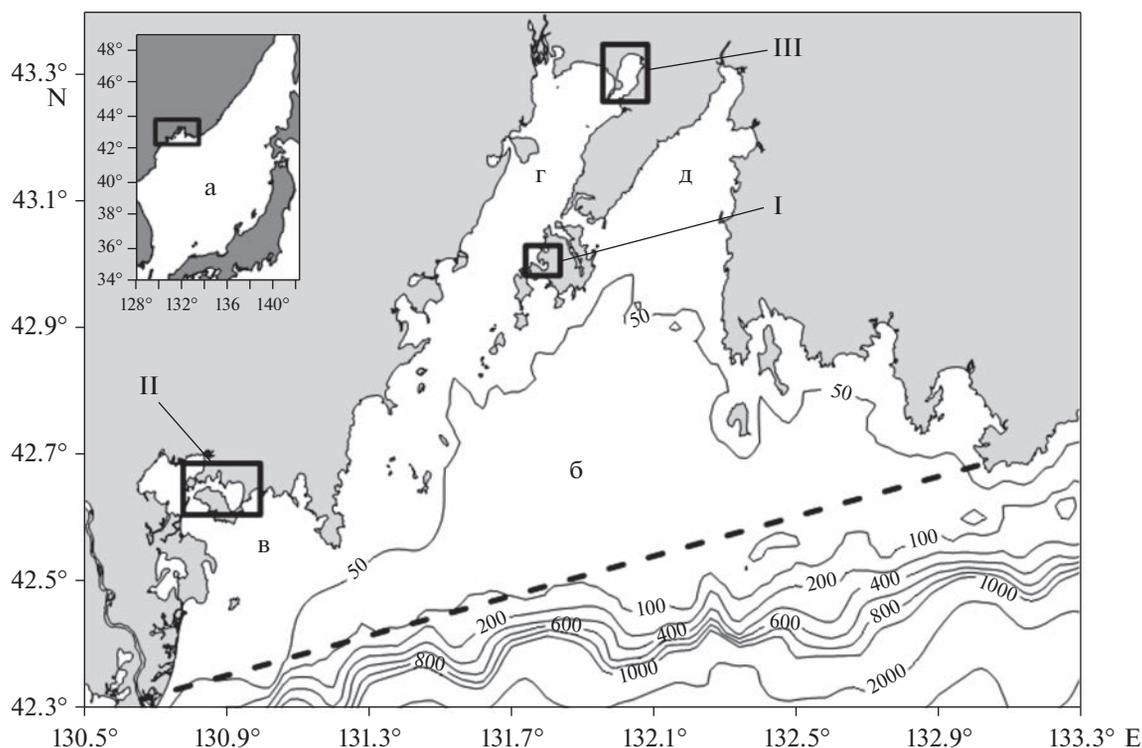
**Ключевые слова:** тяжелые металлы, органическое вещество, геохимия донных отложений, *Zostera marina* L., залив Петра Великого

DOI: 10.31857/S0016752523060080, EDN: DTBUZX

### ВВЕДЕНИЕ

Современный интерес к тяжелым металлам (ТМ) в прибрежных акваториях Мирового океана обусловлен их важной ролью в биохимических (Chelomin et al., 1995) и геохимических процессах (Шулькин, 2004). Некоторые из ТМ (Fe, Mn, Zn, Cu, Co) входят в состав структурных элементов клеток и относятся к "биогенным микроэлементам" (Шулькин, 2004). Они оказывают влияние на первичную продукцию фитопланктона (Morel et al., 1991; Sunda, 2012). Особенность поведения ТМ в окружающей среде состоит в их способности к биоаккумуляции и при высоких концентрациях они вызывают токсический эффект на живые организмы (Ковековдова, 2011; Feng et al., 2020). По этой причине вводится понятие порогового уровня концентрации ТМ, при котором или ниже которого биологический эффект маловероятен (Шулькин, 2004). Прямые наблюдения концентраций ТМ в морских водах осложнены аналитическими проблемами, которые возникают из-за чрезвычайно низких фоновых концен-

траций этих элементов в морской воде (Wong et al., 1983). Поэтому рядом исследователей предложено проводить мониторинг экологического состояния морской среды, основываясь на способности ТМ накапливаться в живых организмах. В качестве индикаторов состояния загрязнения морской среды ТМ, как правило, используется их содержание в моллюсках (Goldberg, 1986; Христофорова и др., 1994; Шулькин, 2004), макроводорослях (Христофорова, 1989; Коженкова, 2000; Riosmena-Rodríguez et al., 2010; Чернова, Коженкова, 2016) и морских травах (Sanz-Lázaro et al., 2012; Richir et al., 2013; Христофорова и др., 2018), включая *Zostera marina* L. (зостера морская, ЗМ) (Brix, Lyngby, 1982; Lyngby, Brix, 1989; Шишлова, 2002; Чернова, 2012; Hosokawa et al., 2016; Arici, Vat, 2020). Одно из важных достоинств ЗМ в качестве интегрального индикатора состояния прибрежной экосистемы состоит в том, что она является ключевым элементом, оказывающим влияние на состояние многих живых организмов в воде, на границе вода-дно и в верхнем слое дон-



**Рис. 1.** Географическое положение изучаемого района: а – Японское море; б – залив Петра Великого; в – залив Посьета; г – Амурский залив; д – Уссурийский залив. I – бухта Воевода; II – бухта Новгородская; III – залив Угловой. Пунктирная линия указывает внешнюю границу залива.

ных отложений, что широко обсуждается в литературе (Larkum et al., 2006). Одной из важных особенностей ЗМ является ее чрезвычайно высокая продуктивность (McRoy, 1974; Бергер, 2011). Предыдущие исследования показали способность накапливать ТМ в листьях, стебле, корневище и корнях (Brix, Lyngby, 1982; Lyngby, Brix, 1989; Шишлова, 2002; Agici, Bat, 2020). Очевидно, что при столь высокой продукции и способности к биоаккумуляции ЗМ, следует ожидать накопление ТМ в донных осадках покрытых лугами ЗМ, поскольку опавшие листья будут обогащать донные осадки не только органическим углеродом, но и ТМ. Этой проблеме посвящена данная статья.

Целью данной работы является исследование вертикального распределения ТМ (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Mn) и органического углерода в донных осадках трех мелководных бухт залива Петра Великого, две из которых (Воевода и Новгородская) имеют значительные площади, покрытые ЗМ, в третьей (залив Угловой) морские травы практически отсутствуют.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бухта Воевода и залив Угловой являются мелководными бассейнами второго порядка Амурского залива, а бухта Новгородская – бассейн

второго порядка залива Посьета (рис. 1). Площадь исследуемых бассейнов равна 4, 31 и 42 км<sup>2</sup> для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, соответственно. Глубины большей части акваторий бухт менее 5 м, а для залива Угловой максимальная глубина 3.6 м. Их географическое описание дано в Лоции (1996). Более подробное гидрологическое описание этих бассейнов можно найти в работах (Барабаншиков и др., 2018; Григорьева, 2012; Раков, 2010). Бухты Воевода и Новгородская частично покрыты лугами ЗМ. В заливе Угловой в 80-е годы прошлого века присутствовали луга ЗМ (Раков, 2010), в настоящее время они исчезли (Тищенко и др., 2021).

Для каждого из бассейнов, отбор донных осадков осуществляли прямооточной геологической трубкой (1 м) в двух местах – в зарослях травы и в ее отсутствии (для бухт). Точные координаты геохимических станций, дата отбора кернов, глубина места и длина керна приведены в табл. 1.

На всех станциях перед взятием керна проводили подводное фотографирование дна. После взятия керна, трубку с керном помещали в теплоизоляционный тубус и доставляли в лабораторию, где керн фотографировали. Каждый керн был разделен на 7–9 интервалов опробования по 5–13 см каждый и на 3 фракции в зависимости от размера частиц (меньше 0.2 мм, от 0.2 до 0.5 мм и

**Таблица 1.** Дата, координаты, длина керна –  $h$ , глубина места –  $H$  и наличие морской травы в местах отбора кернов

Бассейн	№ ст.	Дата	Широта	Долгота	$h$ , см	$H$ , м	Зостера
Воевода	1	16/09/2019	43.0072°	131.7858°	68	4.6	Да
Воевода	2	18/09/2019	42.9980°	131.7926°	73	5.5	Нет
Новгородская	3	30/09/2019	42.6355°	130.9222°	87	4.4	Да
Новгородская	4	25/09/2019	42.6554°	130.8721°	83	5.4	Нет
Угловой	5	07/10/2019	43.3124°	132.0150°	80	1.7	Нет
Угловой	6	09/10/2019	43.2437°	131.9775°	86	2.0	Нет

больше 0.5 мм). Разделение на гранулометрические фракции осуществлялось ситовым методом. Анализу подвергались две фракции: 1 – размер частиц меньше 0.2 мм, 2 – размер частиц от 0.2 до 0.5 мм.

Содержание ТМ (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Mn) в пробах определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на аппарате AA-3600 (Shimadzu, Япония). Подготовку проб к атомно-абсорбционному определению элементов проводили в соответствии с методикой количественного химического анализа почв, донных отложений, осадков сточных вод и отходов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002) методом кислотного разложения.

Органический углерод ( $C_{орг}$ ) в твердой фазе осадков был измерен на анализаторе TOC-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A (Shimadzu, Япония). Калибровку прибора проводили с помощью стандартов СДО-3 “известковый ил”, ГСО 1758-80, точность оценивали из параллельных измерений, она составляла  $\pm 3\%$  от измеряемой величины. Результат дан как процентное содержание углерода в сухом осадке.

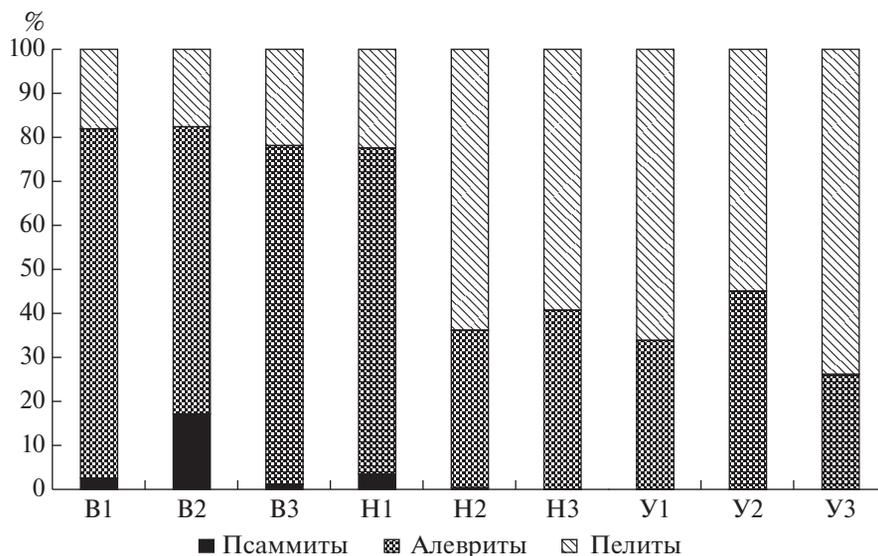
Гранулометрический анализ выполнялся на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 Nano-Tec (Fritsch, Германия). Пробы естественной влажности гомогенизировались. Для создания дисперсионной среды применяли поверхностно-активное вещество ПАВ-901 (Fritsch, Германия). Калибровка анализатора размера частиц осуществлялась с использованием сертифицированного стандарта F-500 (Fritsch, Германия). Гранулометрический анализ был выполнен в кернах каждого бассейна для поверхностного (0–9 см для залива Угловой, 0–10 см для бухты Воевода и Новгородской), среднего (36–45 см для залива Угловой, 21–30 см для бухты Воевода и 40–50 см для бухты Новгородской) и нижнего горизонтов (72–83 см для залива Угловой, 45–55 см для бухты Воевода и 80–92 см для бухты Новгородской).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

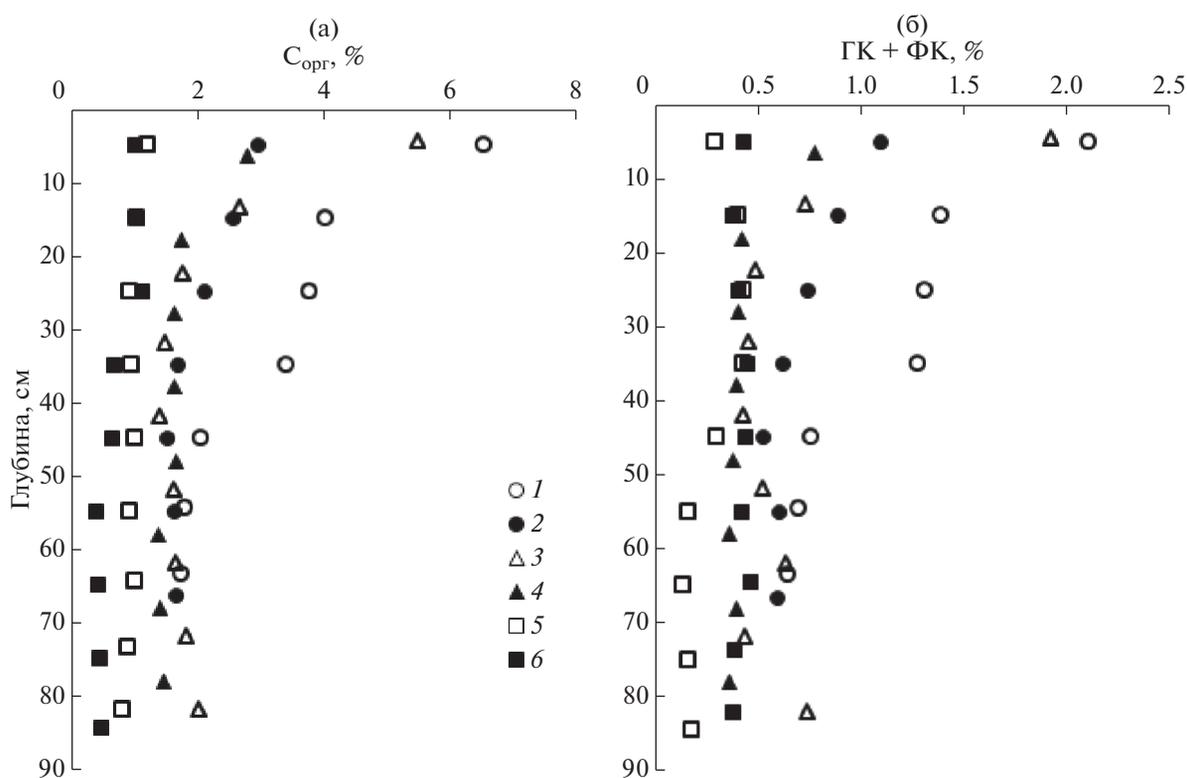
Для бухт Воевода и Новгородской были подняты керны темно-серого, почти черного цвета с харак-

терным запахом сероводорода. В заливе Угловой осадки были серого цвета, чрезвычайно тонкодисперсные и однородные. Гранулометрический анализ для поверхностного, среднего и нижнего горизонта кернов из исследуемых бухт показал (рис. 2), что гравийная фракция отсутствует во всех образцах. Псаммитовая фракция присутствует во всех образцах бухты Воевода (от 1.4 до 17.1%) и в поверхностном слое для бухты Новгородской (3.6%). Алевриты преобладают для бухты Воевода. В образцах из бухты Новгородской в поверхностном слое преобладает алевритовая фракция (74.0%), но с увеличением глубины керна начинает повышаться содержание пелитовой фракции. В образцах из залива Угловой преобладает пелитовая фракция (от 54.8 до 73.0%).

Основной материал по содержанию ТМ и органического углерода, полученный для фракций  $< 0.2$  мм и  $0.2 < 0.5$  мм приведен в табл. 4, в качестве приложения. Нами не были выполнены анализы на фульво – и гуминовые кислоты во фракциях донных осадков из-за нехватки материала. Такие анализы были выполнены для осадка в целом (Тищенко и др., 2022; Тищенко и др., 2022а) (рис. 3). Из рисунка видно, что донные осадки в бухтах содержат больше  $C_{орг}$  и суммы фульвовых и гуминовых кислот в сравнении с заливом Угловой, хотя доля пелитовой фракции в осадках залива Угловой существенно выше (рис. 2). В соответствии с работой (Иванов и др., 2020) следовало бы ожидать более высоких значений  $C_{орг}$  в осадках залива Угловой, поскольку осадки залива содержат высокую долю пелитовой фракции. Это кажущееся противоречие обусловлено тем, что основным источником  $C_{орг}$  в донные осадки бухт является ЗМ. Более того, участки, покрытые лугами ЗМ, содержат более высокие концентрации  $C_{орг}$  в сравнении с участками, на которых отсутствуют луга ЗМ. Суммарное содержание фульво – и гуминовых кислот составляет около 35% от общего содержания  $C_{орг}$ . Они играют важную роль в образовании органических комплексов и, соответственно, в миграции этих элементов в природных средах (Mantoura et al., 1978). Следует отметить, что для верхних горизонтов донных отложений бухты Вое-



**Рис. 2.** Гранулометрический состав донных осадков. Поверхностный слой обозначен цифрой 1 для бухт Воевода (В), Новгородской (Н) и залива Угловой (У) соответственно. Средний горизонт в исследуемых ядрах обозначен цифрой 2, а нижний – цифрой 3.



**Рис. 3.** Осредненные по гранулометрическому составу вертикальные профили: (а) органического углерода ( $C_{орг}$ , %) и (б) суммы гуминовых и фульвовых кислот, как процентное содержание углерода в сухом осадке в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), заливе Угловой (5, 6). Номера символов соответствуют номерам станций из табл. 1.

вода, в пределах 45 см, происходит трехкратное уменьшение  $C_{орг}$  и содержания гуминовых и фульвовых кислот в осадке (рис. 3). Это уменьшение невозможно за счет анаэробного микробиологического разложения органического веще-

ства, а по всей видимости  $C_{орг}$  употребляется в пищу бентосом или корнями ЗМ, что уже ранее отмечалось (Тищенко и др., 2020).

Вертикальное распределение цинка и марганца в донных осадках исследуемых бассейнов для

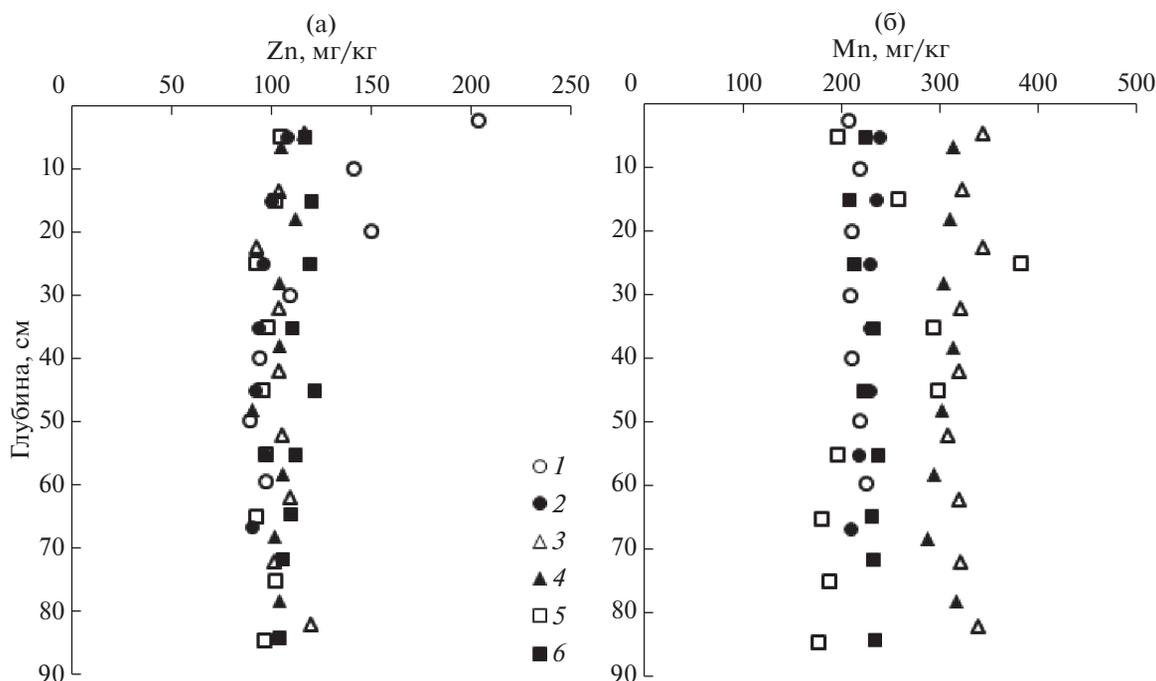


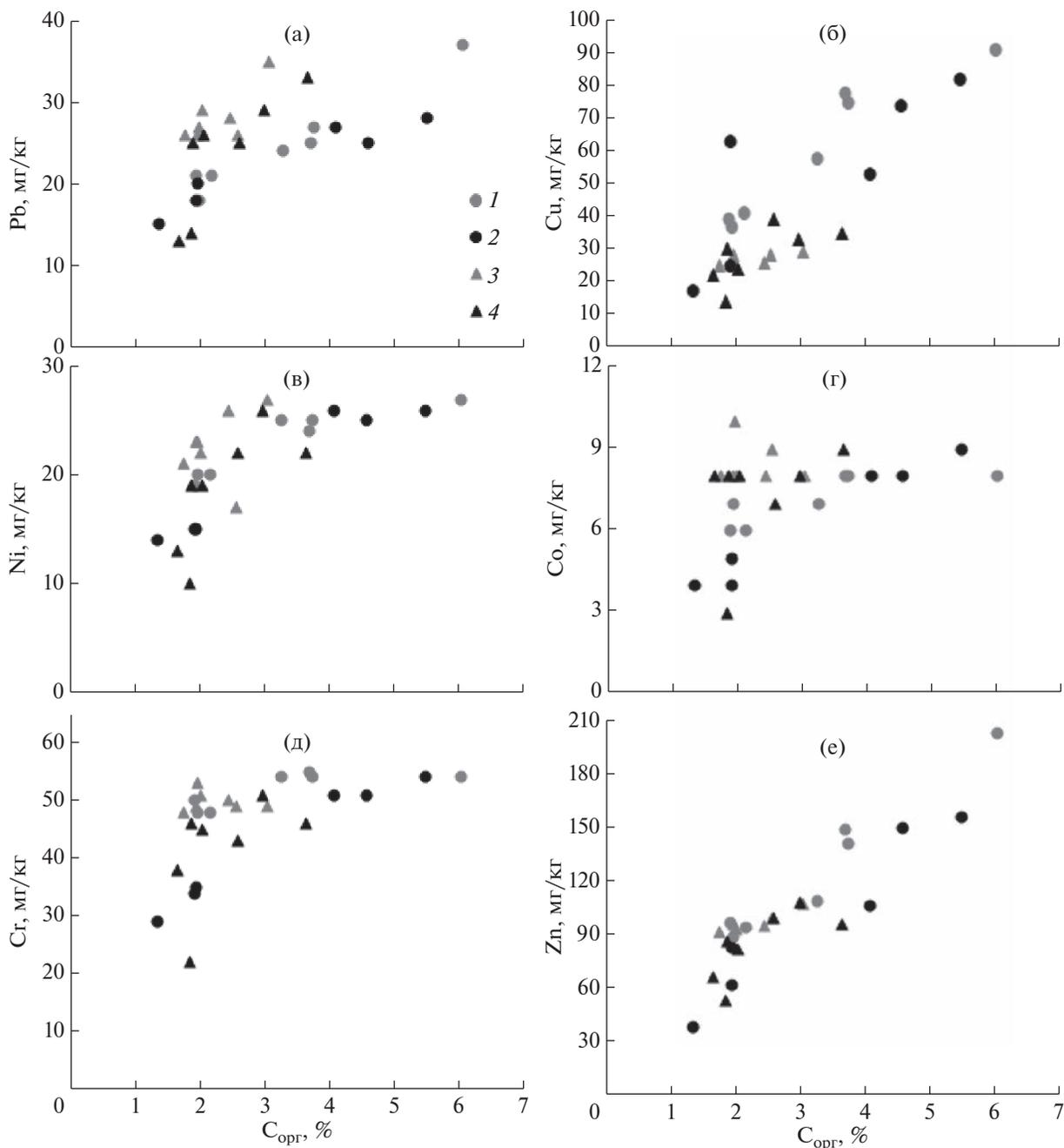
Рис. 4. Вертикальные профили содержания цинка (а) и марганца (б) в сухом осадке (мг/кг) в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), заливе Угловой (5, 6). Номера символов соответствуют номерам станций табл. 1. Данные для фракции с размером частиц менее 0.2 мм.

фракции частиц менее 0.2 мм существенно отличается (рис. 4). Распределение марганца мало зависит от глубины осадка для бухты Воевода и Новгородской, но значительно отличается между этими бассейнами. Для ст. 5 залива Угловой зафиксировано сначала повышение содержания марганца, а затем его уменьшение с увеличением глубины осадка. Высокие концентрации характерны также для осадков бухты Новгородская. Следует отметить, что в листьях и корнях ЗМ, взятой из бухты Экспедиции, которая находится по соседству с бухтой Новгородской, также отмечались высокие концентрации марганца, в сравнении с другими бассейнами залива Петра Великого (Чернова, 2012). Из рис. 4 видно, что содержание цинка для всех бассейнов примерно одинаковое для глубины осадка более 50 см. Однако для верхнего слоя донных отложений бухты Воевода (ст. 1) концентрация цинка существенно выше, чем в остальных бассейнах. Профиль концентрации цинка в донных осадках бухты Воевода похож на вертикальное распределение  $C_{орг}$ . Для более детального рассмотрения данного явления были построены зависимости концентраций цинка и других металлов от  $C_{орг}$  (рис. 5) для бухты Воевода.

Рис. 5 ясно демонстрирует общую тенденцию увеличения содержания ТМ с ростом  $C_{орг}$  для донных осадков бухты Воевода, причем более мелкая фракция (меньше 0.2 мм), как правило,

содержит более высокие концентрации углерода и ТМ. Для этой тенденции есть исключение, которое отмечено в таблице приложения и не приведено на рис. 5, причину которого мы не знаем. На рисунке наблюдаются практически линейные зависимости Pb, Cu, Zn от  $C_{орг}$ , в отличие от Cr, Ni, Co. Этот результат согласуется с классификацией распределения ТМ в донных отложениях, приведенной в работе (Иванов и др., 2020). В соответствии с этой работой распределение ТМ в донных отложениях регламентировано формами их соединений с органической и неорганической матрицей. Первая группа ТМ (Zn, Cu, Pb) представлена элементами с высокими коэффициентами биологического накопления в гидробионтах, что обуславливает их поступление в донные отложения с детритом. Вторая группа состоит из рассеянных ТМ, поступающих в водные экосистемы с аллохтонным поверхностным стоком в составе высокодисперсных частиц взвесей (Cr, Ni, Co), а также такие типоморфные элементы, как железо и марганец (Иванов и др., 2020).

Для ТМ первой группы (Pb, Cu, Zn), а также Ni в донных осадках покрытых ЗМ обнаружена зависимость близкая к линейной, между концентрацией металлов и содержанием органического углерода (табл. 2). Эту корреляционную связь можно объяснить физиологическими особенностями ЗМ. В ее листьях синтезируется полисахарид — зостерин. Это вещество является природным ли-



**Рис. 5.** Зависимость содержания ТМ в донных осадках бухты Воевода покрытых лугами ЗМ (1, 2) и в отсутствии травы (3, 4). Серые символы соответствуют фракции с размером частиц меньше 0.2 мм; черные символы соответствуют фракции с размером частиц от 0.2 до 0.5 мм.

гандом по отношению к ТМ (Macias-Zamora et al., 2008; Khozhaenko et al., 2015). При отмирании травы органокомплексы обогащают донные осадки ТМ и органическим углеродом (Hart, 1982).

Очевидно, что линейный характер зависимости между содержанием ТМ и  $C_{орг}$  возникает при соблюдении ряда условий. Одно из условий состоит в том, что основным источником поступле-

ния органического углерода и ТМ в донные осадки является ЗМ. Другим условием является мобилизация органического углерода и ТМ из донных осадков, которая происходит в одинаковых пропорциях. В общем случае такая ситуация, по-видимому, реализуется редко в силу разных причин. Во-первых, с разной интенсивностью происходит накопление ТМ в корнях, корневищах, ли-

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляции между концентрациями ТМ во фракции менее 0.2 мм и органическим углеродом в керне отобранном из бухты Воевода в месте произрастания ЗМ

В1	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Cr	Mn	C <sub>орг</sub>
Pb	1							
Cu	0.90	1.00						
Zn	0.96	0.95	1.00					
Ni	0.85	0.92	0.84	1.00				
Co	0.67	0.89	0.79	0.84	1.00			
Cr	0.68	0.87	0.73	0.88	0.79	1.00		
Mn	-0.52	-0.53	-0.49	-0.63	-0.36	-0.42	1.00	
C <sub>орг</sub>	0.98	0.94	0.98	0.91	0.78	0.74	-0.59	1.00

ствах и стеблях ЗМ, что отмечалось многими исследователями (Чернова, 2020; Шишлова, 2002; Brix, Lyngby, 2002). Поэтому вклад в поток органического углерода и ТМ разными компонентами ЗМ (листья, стебель, корневище, корень) будет разный для разного возраста ЗМ и разного сезона. Во-вторых, инфауна с разной степенью интенсивности мобилизует органический углерод и ТМ из донных осадков в собственную биомассу и осуществляет перенос микроэлементов из донных осадков в придонную воду посредством биотурбации/биоиррегаии (Schaller, 2014). Таким образом, сочетание особенностей накопления ТМ ЗМ с особенностями их мобилизации из донных осадков, в итоге будет приводить к разным зависимостям, представленным на рис. 5 и к разным коэффициентам корреляции (табл. 2).

Более сложный характер зависимостей концентраций ТМ Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Zn от C<sub>орг</sub> для фракции менее 0.2 мм наблюдается для трех исследуемых бассейнов (рис. 6). Содержание органического углерода в заливе Угловой находится в узких границах (1–2%). Накопление ТМ донными осадками залива осуществляется, по-видимому, через адсорбцию на взвеси, т.к. никакой зависимости от органического углерода для этого бассейна нет. На ст. 6 зафиксированы самые высокие концентрации никеля, кобальта, хрома (рис. 6в, 6г, 6д) и марганца на ст. 5 (рис. 4). По-видимому, в отношении этих металлов данный бассейн подвергается антропогенному загрязнению, что уже отмечалось ранее (Петухов и др., 2019).

Водообмен залива Угловой с Амурским заливом является чрезвычайно важным фактором самоочищения залива Угловой. Ограничения водообмена обусловленные строительством гидротехнических сооружений, установленных в 1982 (дюкер) и 2012 (низководный мост) годах могут быть причиной увеличения концентрации тяжелых метал-

лов в донных осадках залива. В работе (Вашенко и др., 2010), посвященной оценке уровня загрязнения донных осадков Амурского залива и их потенциальной токсичности, представлены данные по содержанию таких ТМ, как цинк, медь, никель, хром и свинец в поверхностном слое донных осадков залива Угловой в период с 1999–2005 г. (табл. 3).

Донные осадки в бухте Новгородской обогащены марганцем (рис. 2б) и свинцом (рис. 6а). В отличие от бухты Воевода, концентрации тяжелых металлов в донных осадках бухты Новгородской не проявляют заметной тенденции к росту с увеличением C<sub>орг</sub>, даже для ст. 3, где присутствуют поля ЗМ. Очевидно, помимо ЗМ существуют дополнительные факторы, которые оказывают влияние на накопления микроэлементов в донных осадках. Одним из факторов может быть динамика вод, что отмечалось ранее (Чернова, 2012). Действительно, бухта Новгородская является более открытым бассейном по отношению к ветровому воздействию и, соответственно, характеризуется более интенсивной динамикой вод в сравнении с бухтой Воевода.

Для проверки высказанных предположений требуются дополнительные исследования содержания ТМ не только в донных осадках, но и в ЗМ.

**Таблица 3.** Средние значения концентраций ТМ (мг/кг) для залива Угловой по ранее опубликованным данным и данным, полученным в представленной работе для поверхностного горизонта донных осадков

Станция	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb
Угловой (2005)	90.0	15.7	22.0	36.6	16.3
Ст. 5	105	30	19	49	28
Ст. 6	117	28	30	67	19

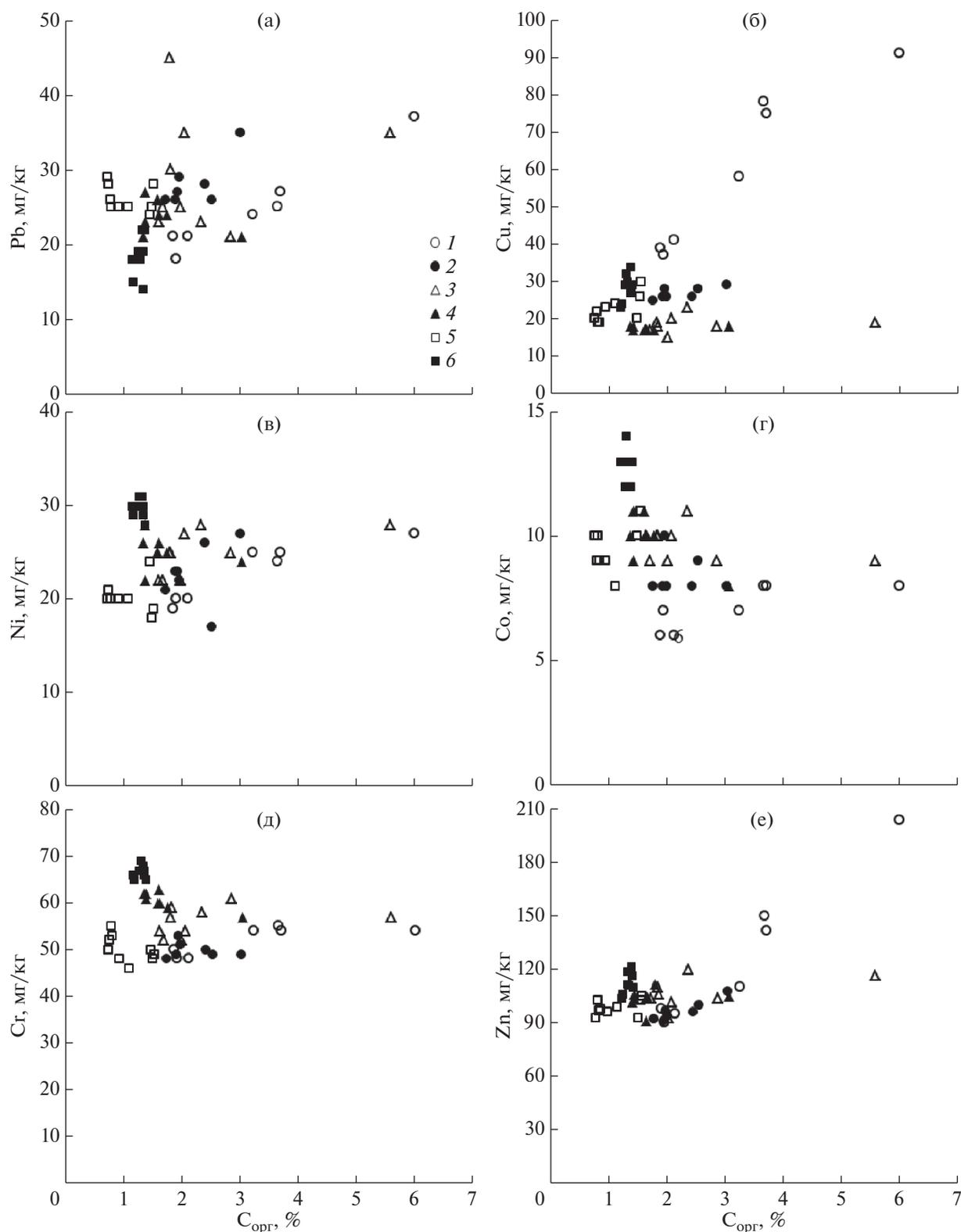


Рис. 6. Зависимости концентраций ТМ Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Zn от  $C_{\text{орг}}$  для фракции 0.2 мм в донных осадках бухт Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4) и залива Угловой (5, 6).

**Таблица 4.** Содержание ТМ (мг/кг) и органического углерода (%) в донных осадках мелководных бухт залива Петра Великого

Интервал опробования, см	Pb	Cu	Ni	Co	Cr	Zn	Mn	C <sub>орг</sub>	Pb	Cu	Ni	Co	Cr	Zn	Mn	C <sub>орг</sub>
	Фракция меньше 0.2 мм								Фракция от 0.2 до 0.5 мм							
Станция 1																
0–5	37	91	27	8	54	204	208	6.01	21	48	9	4	43	116	90	8.26
5–15	27	75	25	8	54	142	219	3.72	28	82	26	9	54	157	202	5.46
15–25	25	78	24	8	55	150	211	3.67	25	74	25	8	51	151	189	4.55
25–35	24	58	25	7	54	110	209	3.24	27	53	26	8	51	107	178	4.06
35–45	21	41	20	6	48	95	211	2.13	18	25	15	4	34	63	133	1.91
45–54.5	18	37	20	7	48	90	219	1.94	15	17	14	4	29	39	115	1.33
54.5–64.5	21	39	19	6	50	98	225	1.89	20	63	15	5	35	84	160	1.92
Станция 2																
0–10	35	29	27	8	49	108	238	3.03	33	35	22	9	46	97	215	3.62
10–20	26	28	17	9	49	100	235	2.54	29	33	26	8	51	109	226	2.96
20–30	28	26	26	8	50	96	229	2.43	25	39	22	7	43	100	206	2.57
30–40	29	26	22	8	51	94	229	1.99	26	24	19	8	45	83	207	2.02
40–50	26	25	21	8	48	92	228	1.74	25	30	19	8	46	87	206	1.85
50–60	27	28	23	10	53	97	218	1.95	13	22	13	8	38	67	191	1.65
60–73	26	26	23	8	49	91	210	1.92	14	14	10	3	22	54	145	1.83
Станция 3																
0–9	35	19	28	9	57	117	344	5.59	–	–	–	–	–	–	–	7.27
9–18	21	18	25	9	61	104	323	2.85	–	–	–	–	–	–	–	6.23
18–27	25	15	22	9	52	93	343	2.01	16	5	3	4	10	67	306	0.63
27–37	25	17	22	9	52	104	321	1.69	22	8	13	7	20	100	419	1.91
37–47	23	17	22	10	54	104	319	1.63	16	10	11	7	27	137	418	2.16
47–57	30	18	25	10	59	106	308	1.83	10	12	17	11	40	88	318	3.41
57–67	45	19	25	10	57	110	320	1.82	13	11	14	6	31	69	274	5.52
67–77	35	20	27	10	54	102	321	2.06	25	18	24	10	49	87	292	4.22
78–87	23	23	28	11	58	120	339	2.35	–	–	–	–	–	–	–	4.41
Станция 4																
0–13	21	18	24	8	57	105	313	3.05	26	15	15	7	32	87	288	6.03
13–23	24	17	25	10	59	112	309	1.76	23	16	18	8	45	119	335	2.44
23–33	26	17	25	11	60	104	303	1.60	25	8	11	4	17	80	331	5.63
33–43	24	17	26	10	60	104	312	1.64	41	5	5	4	13	58	238	8.68
43–53	26	17	25	10	63	91	302	1.62	22	5	7	3	8	74	318	–
53–63	27	18	28	9	61	106	293	1.40	20	9	8	4	14	88	383	3.73
63–73	21	18	26	10	62	102	287	1.37	41	9	8	5	23	104	386	–
73–83	23	17	22	11	62	104	316	1.40	26	9	8	4	15	103	448	2.53
Станция 5																
0–10	28	30	19	11	49	105	197	1.55	4	11	13	4	16	47	72	0.63
10–20	25	26	18	11	48	103	258	1.52	6	6	5	3	8	23	53	0.32
20–30	24	20	24	10	50	93	383	1.48	6	10	13	7	34	46	193	1.21
30–40	25	24	20	8	46	99	294	1.11	н/о	6	11	4	14	22	83	0.46
40–50	25	23	20	9	48	96	298	0.94	3	3	7	4	15	10	50	0.20
50–60	25	19	20	9	53	98	197	0.83	6	3	4	4	9	11	46	0.15
60–70	29	20	20	10	50	93	180	0.75	4	5	3	4	9	14	43	0.16
70–80	28	22	21	9	52	103	188	0.78	9	6	5	3	11	15	54	0.22
80–89	26	19	20	10	55	97	177	0.80	6	24	5	5	9	18	74	0.13
Станция 6																
0–10	19	28	30	13	67	117	224	1.37	2	13	11	7.4	16	35	120	0.7
10–20	14	27	29	13	66	120	208	1.36	0.2	6	7	6.6	9	19	100	0.71
20–30	19	29	30	12	67	119	213	1.28	4	6	6	6.5	16	30	110	0.53
30–40	18	30	30	13	69	111	232	1.31	15	26	19	9.3	44	60	180	–
40–50	22	34	31	12	68	122	222	1.35	–	–	–	–	–	–	–	0.73
50–60	19	32	31	14	67	112	236	1.29	8	21	10	7.7	25	30	140	0.74
60–69	22	29	28	13	65	110	231	1.39	22	26	27	12.3	56	103	220	1.97
65–78	15	24	29	13	65	106	232	1.20	7	18	6	6.1	22	31	120	0.47
79–89	18	23	30	13	66	104	234	1.18	15	11	14	8.4	21	60	140	1.27

Примечания. н/о – не обнаружено; знак “–” обозначает что было недостаточно материала для проведения анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Донные осадки в бухтах Воевода и Новгородская содержат больше  $C_{орг}$  и суммы фульвовых и гуминовых кислот в сравнении с заливом Угловой, хотя доля пелитовой фракции в осадках залива Угловой существенно выше. Это кажущееся противоречие обусловлено тем, что основным источником  $C_{орг}$  в донные осадки бухт является ЗМ. Более того, участки, покрытые лугами ЗМ, содержат более высокие концентрации  $C_{орг}$ , в сравнении с участками на которых отсутствуют луга ЗМ.

Наибольшее содержание цинка и меди наблюдалось в образцах из бухты Воевода, где произрастают луга морской травы ЗМ. Также в этой бухте наблюдаются практически линейные зависимости меди, цинка, свинца и никеля от органического углерода. Меди и цинк относятся к элементам с высокими коэффициентами биологического накопления в гидробионтах, что обуславливает их поступление в донные отложения с детритом. Эту корреляционную связь можно объяснить физиологическими особенностями ЗМ. В ее листьях синтезируется полисахарид – зостерин. Это вещество является природным лигандом по отношению к ТМ.

Наибольшее содержание хрома, никеля и кобальта отмечено на станциях в заливе Угловой. Эти металлы относятся к группе рассеянных ТМ, поступающих в водные экосистемы с аллохтонным поверхностным стоком в составе высокодисперсных частиц взвесей. Ограничения водообмена, обусловленные строительством гидротехнических сооружений, установленных в 1982 (дюкер) и 2012 (низководный мост) годах, могут быть причиной увеличения концентрации тяжелых металлов в донных осадках залива.

Наибольшие концентрации марганца и свинца обнаружены в бухте Новгородской. Распределение марганца по глубине осадка равномерно и не зависит от содержания органического углерода. Природа его происхождения требует дальнейших исследований.

*Авторы благодарят ведущего инженера лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Наталью Александровну Середу за всестороннюю поддержку и внушительную помощь в лабораторных исследованиях. Также авторы выражают благодарность научному редактору В.Ю. Русакову и рецензентам за помощь в правках и улучшении статьи.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 20-05-00381-а и программы фундаментальных научных исследований, тема № 121-021500052-9.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанщиков Ю.А., Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Михайлик Т.А., Косьяненко А.А. (2018) Условия образования лечебных грязей в бухте Воевода (Амурский залив, Японское море). *Известия ТИНРО*. **192**, 167-176.
- Бергер В.Я. (2011) О продукции зостеры *Zostera Marina Linnaeus*, 1753 в Белом море. *Биология моря*. **37(5)**, 362-366.
- Вашенко М.А., Жадан П.М., Альмяшова Т.Н., Ковалева А.Л., Слинько Е.Н. (2010) Оценка уровня загрязнения донных осадков Амурского залива (Японского моря) и их потенциальной токсичности. *Биология моря*. **36(5)**, 354-361.
- Григорьева Н.И. (2012) Залив Посыета: физико-географическая характеристика, климат, гидрологический режим. *Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря* (Под ред. Христофоровой Н.К.). Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 31-61.
- Иванов Д.В., Валиев В.С., Зиганшин И.И., Шамаев Д.Е., Паймикина Э.Е., Марасов А.А., Маланин В.В., Хасанов Р.Р., Унковская М.А. (2020) Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях. *Гидроэкология*. (2), 23-30.
- Ковековдова Л.Т., (2011) Микроэлементы в морских промысловых объектах Дальнего Востока России. Автореферат дис. ... докт. биол. наук. Владивосток: ТИНРО-Центр, 40 с.
- Коженкова С.И., (2000) Мониторинг состояния прибрежно-морских вод Приморья по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях: Автореферат дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ИБМ, 24 с.
- Лоция северо-западного берега Японского моря* (1996) СПб.: ГУНИО МО, 354 с.
- Петухов В.И., Петрова Е.А., Лосев О.В. (2019) Загрязнение вод залива Углового тяжелыми металлами и нефтепродуктами в феврале 2010–2016 гг. *Водные ресурсы*. **46(1)**, 102-113.
- Раков В.А. (2010) Распространение и экология устричных рифов северной части Амурского залива. *Экологический вестник*. (4), 21-30.
- Тищенко П.Я., Борисенко Г.В., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2022) Оценка потоков биогенных веществ на границе раздела вода-дно в мелководных бассейнах залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия*. 2022. **67(9)**, 881-895.
- Tischenko P.Y., Borisenko G.V., Barabanshchikov Y.A., Pavlova G.Y., Ryumina A.A., Sagalaev S.G., Semkin P.Y., Tischenko P.P., Ulanova O.A., Shvetsova M.G., Shkirnikova E.M. (2022) Estimation of Nutrient Fluxes on the Interface Bottom Water–Sediments in Shallow Bights of the Peter the Great Bay, Sea of Japan. *Geochem. Int.* 2022. **60(9)**, 891-904.
- Тищенко П.Я., Шкирникова Е.М., Горячев В.А., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Уланова О.А., Тибенко Е.Ю. (2022) Депонированный органический углерод мелководных бухт залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия*. 2022а. **67(10)**, 1004-1012.

- Tischenko P.Y., Shkirknikova E.M., Goryachev V.A., Ryumina A.A., Sagalae S.G., Tischenko P.P., Ulanova O.A., Tibenko E.Y. (2022) Accumulated Organic Carbon in the Sediments of Shallow Bights of the Peter the Great Bay, Sea of Japan. *Geochem. Int.* 2022a. **60**(10), 1005-1013.
- Тищенко П.Я., Барабаншиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Тибенко Е.Ю. (2021) Гидрохимическое состояние залива Угловой (Амурский залив) в разные сезоны. *Известия ТИНРО*. **201**(1), 138-157.
- Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д., Барабаншиков Ю.А., Волкова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2020) Диагенез органического вещества в осадках покрытых зарослями zostеры морской (*Zostera marina* L.). *Океанология*. **60**(3), 393-406.
- Христофорова Н.К., Емельянов А.А., Ефимов А.В. (2018) Биоиндикация загрязнения прибрежно-морских вод о. Русского (залив Петра Великого, Японское море) тяжелыми металлами. *Известия ТИНРО*. **192**, 157-166.
- Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. (1994) Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука, 296 с.
- Христофорова Н. К. (1989) *Биоиндикация и мониторинг загрязнения вод тяжелыми металлами*. Ленинград: Наука, 192 с.
- Шушлова М.А., (2002) Зостера морская (*Zostera marina* L.) как индикатор загрязнения среды тяжелыми металлами. Дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ИБМ, 145 с.
- Шулькин В.М. (2004) Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 278 с.
- Чернова Е.Н. (2012) Фоновые концентрации металлов в Зостере морской из залива Петра Великого и оценка его современного экологического состояния. *Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря* (Под ред. Христофоровой Н.К.). Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 382-396.
- Чернова Е.Н., Коженкова С.И. (2016) Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря. *Океанология*. **56**(3), 393-402.
- Arici E., Bat L. (2020) Sediment-water interactions with eelgrass (*Zostera* spp.) from Sinop shores of the Black Sea. *Caspian J. Environ. Sci.* **18**(2), 123-130.
- Brix H., Lyngby J.E. (1982) The distribution of cadmium copper, lead and zinc in eelgrass (*Zostera marina* L.). *Sci. Total Envir.* **24**, 51-63.
- Chelomin V.P., Bobkova E.A., Lukyanova O.N., Chekmasova N.M. (1995) Cadmium-induced alterations in essential trace element homeostasis in the tissues of scallop *Mizuhopecten yessoensis*. *Camp. Biochem. Physiol.* **110C**(3), 329-335.
- Feng W., Wang Z., Xu H., Zhang D., Zhang H., Zhu W. (2020) Species-specific bioaccumulation of trace metals among fish species from Xincun Lagoon, South China Sea. *Sci. Rep.* **10** (21800). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77917-y>
- Goldberg E.D. (1986) The mussel watch concept. *Environ. Monit. Assess.* **7**, 91-103.
- Hart B.T. (1982) Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrobiologia*. **91**, 299-313.
- Hosokawa S., Konuma S., Nakamura Y. (2016) Accumulation of trace metal elements (Cu, Zn, Cd and Pb) in surface sediment via decomposed seagrass leaves: A mesocosm experiment using *Zostera marina* L. *PLoS ONE*. **11**(6), <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0157983>
- Khozhaenko E.V., Khotimchenko R.Y., Kovalev V.V., Khotimchenko M.Y., Podkorytova E.A. (2015) Metal Binding Activity of Pectin Isolated from Seagrass *Zostera marina* and Its Derivatives. *Rus. J. Mar. Biol.* **41**(6), 485-489.
- Lyngby J.E., Brix H. (1989) Heavy metals in eelgrass (*Zostera marina* L.) during growth and decomposition. *Hydrobiologia*. **176/177**, 189-196.
- Macias-Zamora J.V., Sanchez-Osorio J.L., Rios-Mendoza L.M., Ramirez-Alvarez N., Huerta-Diaz M.A., Lopez-Sanchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **55**, 218-228.
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. (1978) The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* **6**, 387-408.
- McRoy C.P. (1974) Seagrass productivity: carbon uptake experiments in eelgrass, *Zostera marina*. *Aquaculture*. **4**, 131-137.
- Morel F.M.M., Hudson R.J.M., Price N.M. (1991) Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnol. Oceanogr.* **36**(8), 1742-1755.
- Riosmena-Rodríguez R., Talavera-Sáenz A., Acosta-Vargas B., Gardner S.C. (2010) Heavy metals dynamics in seaweeds and seagrasses in Bahía Magdalena, B.C.S., México. *J. Appl. Phycol.* **22**, 283-291.
- Sanz-Lázaro C., Malea P., Apostolaki E.T., Kalantzi I., Mar'in A., Karakassis I. (2012) The role of the seagrass *Posidonia oceanica* in the cycling of trace elements. *Biogeosciences*. **9**, 2497-2507.
- Schaller J. (2014) Bioturbation/bioirrigation by *Chironomus plumosus* as main factor controlling elemental remobilization from aquatic sediments? *Chemosphere*. **107**, 336-343.
- Larkum A.W.D., Orth R.J., Duarte C.M. (2006) *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation*. Netherlands: Springer, 691 p.
- Sunda W.G. (2012) Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean. *Frontiers in Microbiology*. **3**(204), <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00204>
- Richir J., N. Luy N., Lepoint G., Rozet E., Azcarate A.A., Gobert S. (2013) Experimental in situ exposure of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile to 15 trace elements. *Aquat. Toxicol.* **140-141**, 157-173.
- Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.A. (1983) *Trace metals in sea water*. N.Y.: Plenum Press, 920 p.

## СОДАЛИТ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. Ю. Д. Гриценко<sup>a, b, \*</sup>, Е. Н. Ерёмкина<sup>a, c</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>a</sup>, С. В. Вяткин<sup>a</sup>,  
Л. П. Огородова<sup>a, \*\*</sup>, В. В. Мальцев<sup>a</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

<sup>c</sup>КНЦ РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,  
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

\*\*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 22.11.2022 г.

Проведено изучение содалита: образец I  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$  из щелочного ультраосновного массива с карбонатами Ковдор (Мурманская область, Россия) и образец II  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов Баян Кол (республика Тува) методами термического и электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, фотолюминесцентной, ИК, КР и ЭПР спектроскопии. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования из элементов содержащих воду образцов содалита:  $-13535 \pm 10$  (I) и  $-13503 \pm 19$  (II) кДж/моль. Получена энтальпия образования содалита теоретического состава  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$   $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K}) = -13446 \pm 11$  кДж/моль. С использованием полученных значений энтальпий образования и литературных данных для  $S^0(298.15 \text{ K})$  содалита были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования безводного и содержащего различное количество воды содалита.

**Ключевые слова:** порошковая рентгенография, микронный анализ, фотолюминесценция, ИК спектроскопия, ЭПР спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса, содалит

**DOI:** 10.31857/S0016752523060043, **EDN:** EOJLPP

### ВВЕДЕНИЕ

Содалит  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  относится к группе каркасных силикатов, основу структуры которых составляет алюмосиликатный каркас с полностью упорядоченным расположением атомов кремния, алюминия и кислорода; большие полости в каркасе, так называемые “содалитовые фонари”, заняты атомами, молекулами и ионами, которые связаны с каркасом ван-дер-ваальсовыми или ионными связями. Из-за такой структурной особенности содалит обладает подобно цеолитам сорбционными свойствами и способностью к ионообменным реакциям, что позволяет его использовать в качестве иммобилизационного минерального фильтра при очистке радиоактивных отходов (Vance et al., 2014), в том числе йода  $^{129}\text{I}$  (Lin et al., 2022). В качестве внекаркасных ионов содалит в результате изоморфных замещений может содержать катионы калия и кальция,

гидроксил, сульфид- и сульфат-ионы, что обуславливает образование таких минералов группы содалита, как гидросодалит, гаюин, нозеан, лазурит и другие. Содалит кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа  $P\bar{4}3m$ .

Содалит относится к минералам, разносторонне исследованным различными физико-химическими методами, такими как порошковая и монокристаллическая рентгенография (Peterson, 1983; Vance et al., 2014; Günther et al., 2015), спектроскопия инфракрасного поглощения (Taylor et al., 1971; Zilio, Bognato, 1984; Barnes et al., 1999; Günther et al., 2015; Škvarlova et al., 2019; Chukanov et al., 2020, 2022a,б), спектроскопия комбинационного рассеяния света (Vance et al., 2014; Dumanska-Slowik et al., 2015; Günther et al., 2015; Škvarlova et al., 2019, Chukanov et al., 2020, 2022a,б), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (McLaughlan, Marshall, 1970); Hodgson et al., 1967; Hassib et al.,

1977; Annersten, Hassib, 1979; Pizani et al., 1985; Cano et al., 2010; Радомская и др., 2020), люминесцентная спектроскопия (Денисов и др., 1977; Таращан, 1978; Annersten, Hassib, 1979; Рогожин и др., 1982; Cano et al., 2010, 2011; Dumanska-Slowik et al., 2015; Norrbo et al., 2015). Термическая устойчивость содалита изучена в (Antao, Hassan, 2002).

Содалит образуется в основном в магматических породах со средним и низким содержанием кремнезема, таких как нефелиновые сиениты, фонолиты и родственные породы, а также в результате метасоматоза он образуется в известняках и мраморах в зоне их контакта с интрузивами нефелиновых сиенитов. Содалит магматического происхождения (так называемый *первичный содалит*), как показали экспериментальные исследования растворимости NaCl в алюмосиликатных расплавах (Когарко, 1977), образуется в процессе кристаллизации магмы с высоким содержанием хлора, который накапливается в остаточном расплаве, приводя к ликвиации магмы и отщеплению хлорсодержащих порций от остаточной алюмосиликатной жидкой фазы, из которой впоследствии и может кристаллизоваться содалит. Постмагматический содалит (так называемый *вторичный содалит*) образуется в результате замещения им нефелина, полевого шпата, иногда эгирина. Температура образования содалитсодержащих парагенезисов лежит в интервале 500–900°C при давлении 3 кбар (Котельников и др., 1996).

Обнаружение содалита в породах имеет важное петрогенетическое значение: содержание натрия в содалите существенно превышает содержание алюминия, и наряду с входжением щелочных металлов в пироксены и амфиболы образование этого минерала является одним из главных признаков проявления агпаитовой минерализации (Борущий, 1988).

В изучении агпаитовых пород важную роль играет термодинамическое моделирование процессов минералообразования, для которого необходимо наличие фундаментальных термодинамических констант содалита и ассоциирующих с ним минералов (энтальпии и энергии Гиббса образования, энтропии, теплоемкости). Определение этих параметров является актуальной задачей комплексного физико-химического исследования содалита. К настоящему времени известна единственная работа, посвященная калориметрическому определению низкотемпературной теплоемкости и энтальпии образования содалита состава  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  (Komada et al., 1995). Авторами работы (Sharp et al., 1989) проведено изучение стабильности содалита в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$  и оценка его энергии Гиббса  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Характеристика образцов*

Для детального изучения в настоящей работе были отобраны образцы содалита из двух массивов различных генетических типов: образец I (№ 97731 в коллекции Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (ММФ)) из щелочного ультраосновного массива с карбонатитами Ковдор (Мурманская область, Россия) и образец II (ММФ № 97702) из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов Баян Кол (республика Тува).

Ковдорский массив располагается в юго-западной части Кольского полуострова и представляет собой сложную многофазную интрузию центрального типа, центральная зона которой сложена оливинитами, а краевая зона — щелочными породами (ийолитами и турьяитами). Наиболее молодыми интрузивными породами этого массива являются нефелиновые сиениты, маломощные жилы которых секут основные породы, слагающие Ковдорский массив — оливиниты, ийолиты, щелочные пироксениты и т.д. Это массивные крупнозернистые породы серого цвета, в основном состоящие из полевого шпата, эгирина-диопсида и нефелина, который обычно в большей или меньшей степени замещён канкринитом, цеолитами и др. Главные акцессорные минералы — эвдиалит, пектолит, содалит и вишневит (Иванюк, Яковенчук, 1997).

Баянкольский массив нефелиновых сиенитов расположен в центральной части Сангиленского нагорья в 400 км к югу от г. Кызыл — столицы республики Тува. Он сложен полевошпатовыми урритами (нефелина 70–85%, КПШ 10–15%), ювитами, нефелиновыми сиенитами. Это лейкократовые светло-серые, зеленовато-серые крупнозернистые (до гигантозернистых) массивные породы с четко выраженными кристаллами нефелина. Основная масса содалита связана с жилами пегматитов нефелиновых сиенитов (Андреева и др., 1984).

Образец I происходит из прожилка кальцит-содалитового состава мощностью до 0.5 см в мелкозернистой флогопит-пироксен-нефелиновой породе Железного рудника (Ковдорское железорудное месторождение). Содалит образует агрегаты бесцветных кристаллов размером до 3 мм, обладающих оранжевой люминесценцией при УФ облучении, а также проявляющих фотохромизм — возникновение после УФ облучения розовой окраски, исчезающей при дневном свете. Образец II представлен среднезернистым агрегатом содалита синего цвета, визуальным проявлением фотохромные и люминесцентные свойства, в ассоциации с калиевым полевым шпатом, альбитом, флогопитом.

### Методы исследования

**Химический состав** отобранных образцов был определен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Япония), оборудованном энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока  $10.05 \pm \pm 0.05$  нА. Обработка данных была произведена по программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

**Термогравиметрический анализ** для определения содержания воды был выполнен на термической установке “NETZSCH STA 449F5” (Германия) в интервале температур от комнатной до 973 К со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона, массы образцов составляли 45 мг (образец I) и 54 мг (образец II). Калибровка прибора осуществлялась с использованием стандартных эталонов фирмы-изготовителя.

**Рентгенографическое исследование** было проведено на порошковом рентгеновском дифрактометре “АДП-2” (Россия) с  $\text{Co}$ -излучением, Fe-фильтром при условиях съемки: 35 кВ, 25 мА, шаг по углу  $0.02^\circ$ .

**КР спектроскопическое исследование** было проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия) в диапазоне  $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением около  $6\text{ см}^{-1}$ . Длина волны возбуждающего лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 9 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, диаметр фокального пятна при увеличении  $40\times$  составлял 10 мкм. Спектры были получены на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение двух секунд при усреднении по 100 экспозициям. В качестве эталона при калибровке прибора использовалась пластинка из кремния (линия расщепления  $521\text{ см}^{-1}$ ).

**ИК спектроскопическое исследование** было выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$ , сигнал усреднялся по 15 сканам при разрешении  $4\text{ см}^{-1}$ . Образцы подготавливались в виде суспензии 4–5 мг порошка минерала в вазелиновом масле. Приготовленная суспензия наносилась на пластинку из бромида калия, которая также использовалась и в качестве образца сравнения до нанесения на нее минеральной суспензии.

**Фотолюминесцентное исследование** содалита было выполнено с использованием спектрографа “LOT-Oriel MS-257” (США) при комнатной температуре. Источником возбуждающего УФ излучения служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт и излучением в диапазоне 200–900 нм.

**ЭПР спектроскопическое изучение** было проведено на ЭПР спектрометре “Varian E-115” (США–Швейцария) в X-диапазоне ( $\sim 9.4\text{ ГГц}$ ) при амплитуде модуляции 0.1 мТл с частотой модуляции 100 кГц и мощностью СВЧ излучения 0.2 мВт на монокристаллических образцах в ориентировке  $H\parallel L_4$ .

**Термохимическое исследование** содалита было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве “Setaram” (Франция) методом растворения в расплаве состава  $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ , полученном сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при 1073 К. Эксперименты по растворению осуществляли на воздухе методом “сброса”: фрагменты кристаллов массой 2–8 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при  $T = 973\text{ К}$ ; измеряемый тепловой эффект состоял из приращения энтальпии образца  $[(H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}))]$  и энтальпии его растворения  $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$ . При проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество–растворитель рассматривалось как бесконечно разбавленный раствор с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку прибора осуществляли измерением приращения энтальпии эталонного вещества – платины, проводимым в условиях экспериментов по растворению. Необходимые данные по  $[(H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}))]$  для Pt были взяты из (Robie, Hemingway, 1995).

Порошковый дифрактометр “АДП-2”, сканирующий электронный микроскоп “JSM-6480LV”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, термическая установка “NETZSCH STA 449F5”, ЭПР спектрометр “Varian E-115” и микрокалориметр Тиана–Кальве “Setaram” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; спектрограф “LOT-Oriel MS-257” – на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Химический состав** изученного содалита по результатам микронзондового анализа приведен в табл. 1. Содержание воды определено по данным термогравиметрического анализа. На кривых ТГ и ДТГ зарегистрирована потеря массы образцами в интервале  $\sim 100\text{--}700^\circ\text{C}$ , что указывает на отсутствие адсорбционной воды и наличие воды в полостях каркаса – “содалитовых фонарях”. Рассчитанные на 50 зарядов формулы содалита имеют вид:  $\text{Na}_{7.95}[\text{Al}_{6.07}\text{Si}_{5.97}\text{O}_{24}]\text{Cl}_{2.04}\cdot 0.40\text{H}_2\text{O}$  (обр. I) и  $\text{Na}_{7.92}[\text{Al}_{6.06}\text{Si}_{5.98}\text{O}_{24}]\text{Cl}_{2.02}\cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$  (обр. II), они близки друг к другу и к теоретической формуле содалита  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ .

**Рентгендифракционные спектры** изученных образцов соответствуют спектрам содалита из баз данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-075-0709), RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R060436) и MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, карточка № 4415). Рассчитанные параметры элементарной кубической ячейки содалита:  $a = 8.86909 \text{ \AA}$  (образец I) и  $8.86692 \text{ \AA}$  (образец II) близки к значению параметра  $a = 8.8690 \text{ \AA}$  для образца из электронной базы данных MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, карточка № 4415).

**Спектры комбинационного рассеяния**, полученные в настоящей работе (рис. 1), согласуются со спектрами образцов содалита из Канады и Афганистана, приведенными в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, карточки № R040141, R060354/355, R060416, R060435/436). Отнесение полос в спектрах может быть выполнено в соответствии с работой (Hettmann et al., 2012): линия с максимумом при  $1062/1065 \text{ см}^{-1}$  (здесь и далее – образец I/образец II) приписывается антисимметричным валентным колебаниям (Al,Si)O<sub>4</sub> тетраэдров, а более интенсивная линия с максимумом при  $986/987 \text{ см}^{-1}$  – симметричным валентным колебаниям этих тетраэдров; слабо интенсивная линия с максимумом при  $616/619 \text{ см}^{-1}$  относится к смешанному валентному колебанию (Al,Si)O<sub>4</sub> тетраэдров и связей Al–O и Si–O; наиболее интенсивная линия в спектре с частотой  $465/464 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям SiNa<sub>4</sub> тетраэдров; линия малой интенсивности с максимумом при  $413/410 \text{ см}^{-1}$  и линия около  $295/296 \text{ см}^{-1}$  приписываются деформационным колебаниям (Al,Si)O<sub>4</sub> тетраэдров; близлежащая линия с максимумом  $264/266 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям этих тетраэдров совместно с валентными колебаниями связей Na–O; очень слабую по интенсивности линию с частотой около  $244/240 \text{ см}^{-1}$  связывают с деформационными колебаниями тетраэдров SiNa<sub>4</sub>; линия средней интенсивности при  $168/166$  соответствует решеточным модам.

**Спектры инфракрасного поглощения** изученных образцов (рис. 2) согласуются со спектром содалита из Сев. Карелии (Россия), представленным в (Chukanov, 2014; образец № Sif21); значения волновых чисел полос поглощения в спектрах этих образцов совпадают в пределах  $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ . Широкие интенсивные полосы с максимумами поглощения при  $980/978 \text{ см}^{-1}$  и плечом при  $1026 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к антисимметричным валентным

**Таблица 1.** Химический состав изученных образцов содалита (мас. %)

Компоненты	Образец I <sup>a</sup>	Образец II <sup>b</sup>	Образец III <sup>b</sup>
Na <sub>2</sub> O	24.97	24.99	25.70
K <sub>2</sub> O	He обн.	0.01	0.04
CaO	»	He обн.	He обн.
FeO	He обн.	»	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.52	31.46	31.20
SiO <sub>2</sub>	36.60	36.59	35.98
S <sub>tot.</sub>	He обн.	He обн.	0.37
Cl	7.40	7.32	7.30
H <sub>2</sub> O <sup>г</sup>	0.73	0.40	He опр.
Сумма	101.22	100.76	100.60

Примечания. <sup>a</sup> Среднее значение из четырех определений.

<sup>b</sup> Среднее значение из пяти определений.

<sup>b</sup> Среднее значение из трех определений; образец использован для сравнения результатов ЭПР спектроскопического исследования.

<sup>г</sup> По данным термогравиметрии.

колебаниям связей Si–O и Al–O в алюмосиликатном каркасе; в спектральной области от  $600$  до  $750 \text{ см}^{-1}$  зарегистрированы сложные полосы, состоящие из трех компонент с максимумами поглощения при  $735/735$ ,  $712/713$  и  $667/668 \text{ см}^{-1}$  и относящиеся к деформационным колебаниям углов O–Al–O и O–Si–O; полосы поглощения, состоящие из двух компонент с максимумами при  $467/467$  и  $436/435 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют так называемым решеточным модам колебаний. В высокочастотной области спектра зарегистрированы очень слабые по интенсивности полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям OH-групп.

Наличие в спектре образца II дополнительной полосы поглощения малой интенсивности с максимумом при  $580 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в спектре образца I, указывает согласно работе (Prokof'ev, Gordina, 2014) на присутствие в структуре образца II цеолитовых фрагментов – двойных четырехчленных колец *D4R* (рис. 3). Описанная полоса относится к валентным колебаниям этих колец. В упомянутой выше работе показано, что двойные четырехчленные кольца, характерные для цеолитовых структур, образуются при пониженной щелочности среды кристаллизации (концентрация NaOH  $2\text{--}4$  моль/л), при более высокой щелочности ( $\geq 8$  моль/л) образуются только одинарные четырехчленные кольца *S4R* (рис. 3), характерные для содалитовой структуры. Опираясь на результаты этой работы, можно сделать предположение, что содалит из Тувы (образец II) фор-

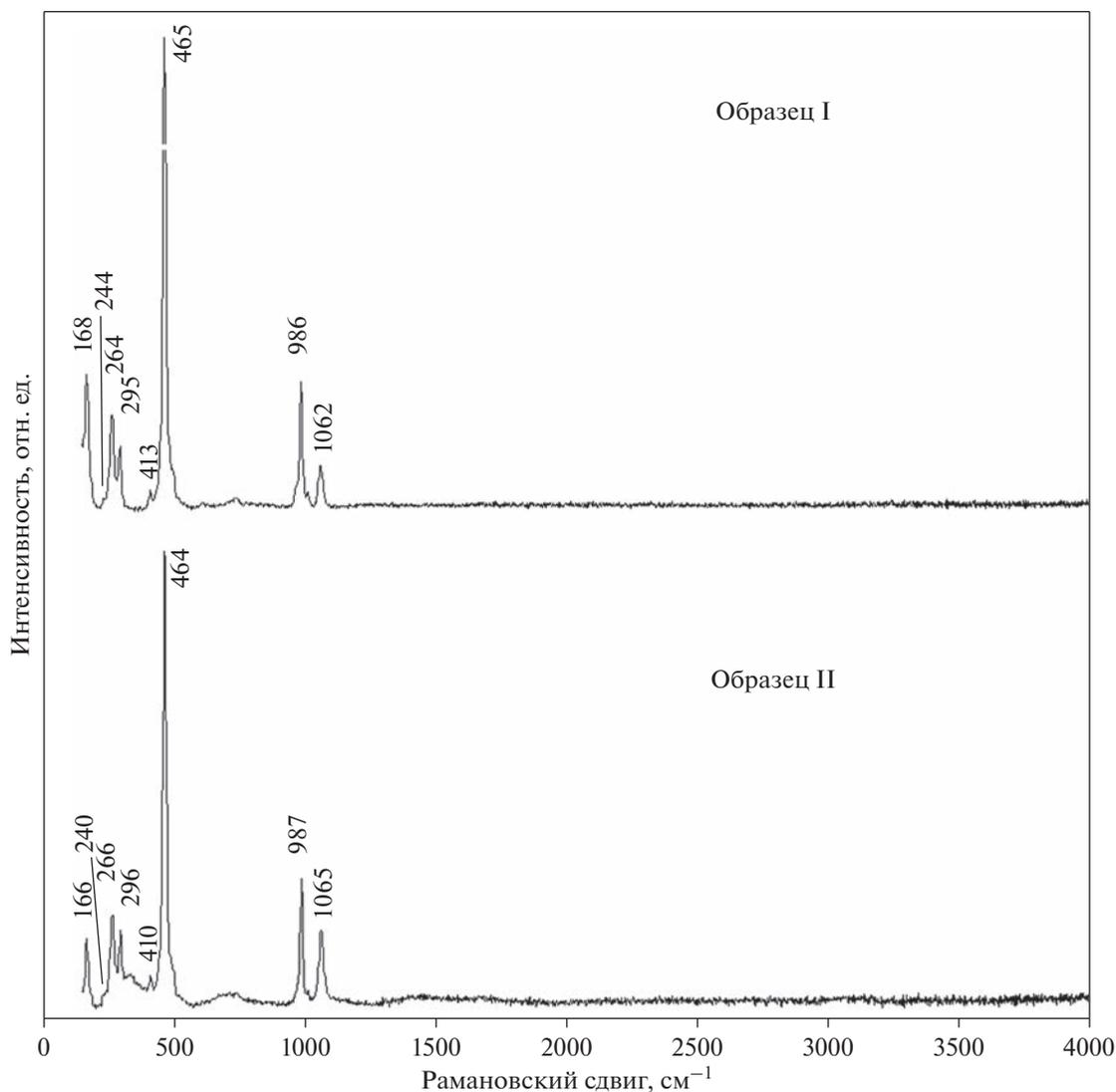


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния изученных образцов содалита.

мировался в условиях пониженной щелочности по сравнению с содалитом из Ковдора (образец I).

**Фотолюминесцентная спектроскопия.** На рис. 4 представлен спектр люминесценции содалита (образец I) с максимумом излучения при 680–690 нм, что указывает на присутствие в образце радикалов  $S_2^-$ , ответственных за люминесценцию в оранжево-красной области спектра при УФ возбуждении (Тарашан и др., 1970; Тарашан, 1978). Отсутствие серы в химическом составе этого образца объясняется её содержанием ниже предела обнаружения метода электронно-зондового анализа. Образец II люминесцентными свойствами при УФ облучении не обладал.

**ЭПР исследование.** В спектрах образцов I и II (рис. 5) при ориентировке  $H \parallel L_4$  были зарегистрированы анизотропные сигналы с факторами  $g$  равными 2.049 и 2.004, которые отличались лишь

соотношением интенсивностей и не коррелировали с цветом образцов. При изменении геометрии эксперимента ( $H$  непараллельно  $L_4$ ) интенсивность обеих линий существенно уменьшалась. Сигнал с эффективным  $g = 2.049$  при изменении ориентировки образцов преобразовывался в триплет (в общем положении); сигнал с  $g = 2.004$  оставался синглетным. Поскольку эти линии присутствуют в спектрах изученных нами монокристаллических образцов вне зависимости от их окраски, а также, принимая во внимание анизотропные свойства этих сигналов, можно сделать предположение об их соответствии сигналам, полученным на порошковых образцах в работе (Hodgson et al., 1967). Сигнал с фактором  $g = 2.016$  был отнесен этими авторами к парамагнитному центру  $S_2^-$ , а сигнал с  $g = 2.006$  был предположительно отнесен к дефекту на кислороде.

Кроме того, в спектре образца II синего цвета (рис. 5) был зафиксирован интенсивный изотропный сигнал с фактором  $g = 2.012$ , близким к значениям, полученным ранее в работах (Annersten, Hassib, 1979; Pizani et al., 1985):  $g = 2.0112$  и  $g = 2.011$  соответственно. Авторы (Annersten, Hassib, 1979) связывают этот сигнал ЭПР спектра и линию при 580 нм, зарегистрированную ими в спектре поглощения в видимой области, обуславливающую синюю окраску, с присутствием коллоидных частиц металлического натрия, однако авторы (Pizani et al., 1985) не разделяют эту точку зрения, предполагая связь этого ЭПР сигнала с интерстициальным кислородом.

В работе (Hodgson et al., 1967) была установлена корреляция насыщенности розовой окраски содалита с интенсивностью 13 эквидистантных ЭПР линий ( $g = 2.002$ , константа ССТВ – 30.6 Гс), представляющих собой результат взаимодействия электрона, захваченного вакансией хлора, с четырьмя ядрами натрия, окружающими эту вакансию. Теоретическое соотношение интенсивностей линий для такого центра – 1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 : 20 : 10 : 4 : 1. Эти авторы наблюдали такой многокомпонентный спектр для всех образцов содалита, проявляющих фотохромизм. Однако, в полученном нами ЭПР спектре образца I, обладающего фотохромизмом, такой сигнал не был зафиксирован. В связи с этим было проведено изучение образца содалита из Малобыстринского месторождения Слюдянского района Иркутской области (образец III), также обладающего люминесценцией оранжево-красного цвета, но с более высоким содержанием серы, установленным в его составе по данным химического анализа (табл. 1), и гораздо более сильным фотохромным эффектом.

Исследование образца III было выполнено с учетом результатов работы (Hodgson et al., 1967), в которой авторы применили УФ облучение непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. В нашем эксперименте проводилось УФ облучение (254 нм) в течение получаса перед ЭПР измерениями. В результате нам удалось зафиксировать только центральную наиболее интенсивную часть многокомпонентного сигнала (рис. 5). Полученные нами параметры сигнала ( $g = 2.002$ , константа ССТВ = 30.5 Гс) хорошо коррелируют с результатами вышеупомянутой работы, в которой эффект фотохромизма связывается с присутствием в составе содалита ионов  $S_2^{2-}$ , которым отведена роль источников электронов, временно захватываемых вакансиями ионов хлора под действием УФ облучения при образовании  $F$ -центров. Таким образом, наличие серы в составе образца III в форме  $S_2^-$ , что подтверждено характерной люминесценцией, согласуется с предложенной в (Hodgson et al., 1967) схемой образования парамаг-

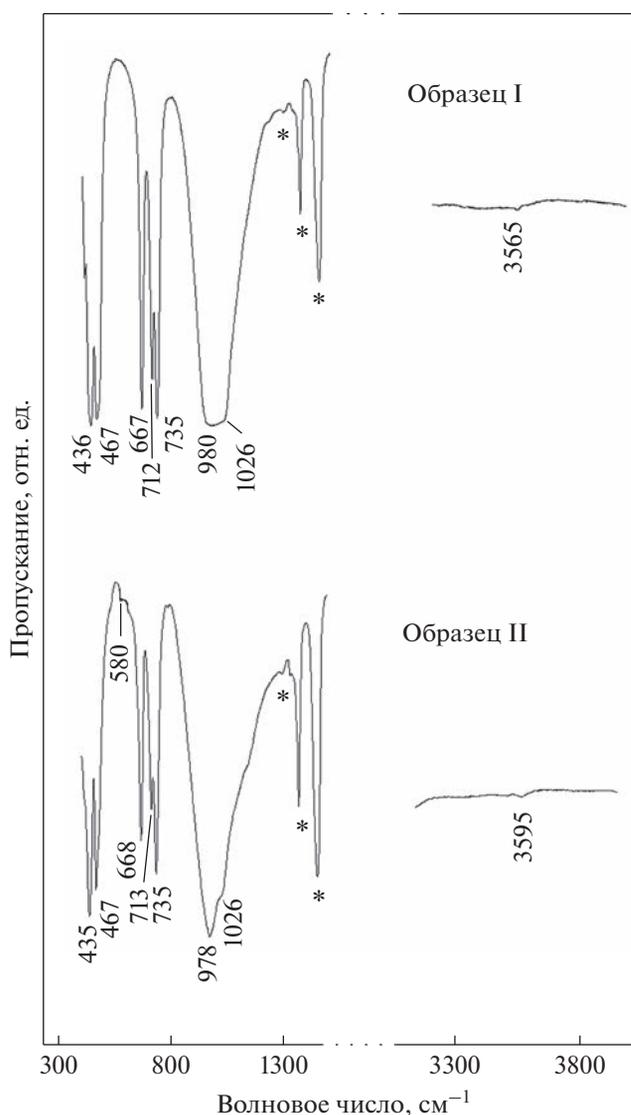


Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения изученных образцов содалита (снято в режиме пропускания, \* – полосы поглощения вазелинового масла).

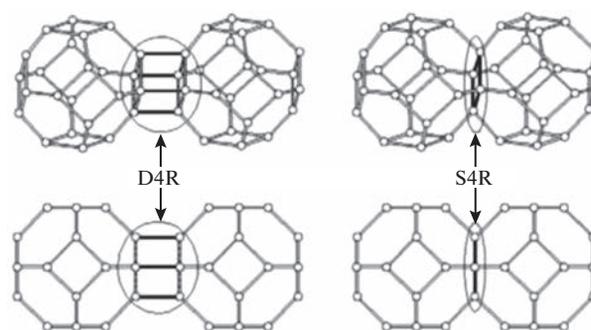


Рис. 3. Двойное четырехчленное кольцо  $D4R$ , характерное для цеолитовой структуры; одинарное четырехчленное кольцо  $S4R$ , характерное для содалитовой структуры (Prokof'ev, Gordina, 2014).

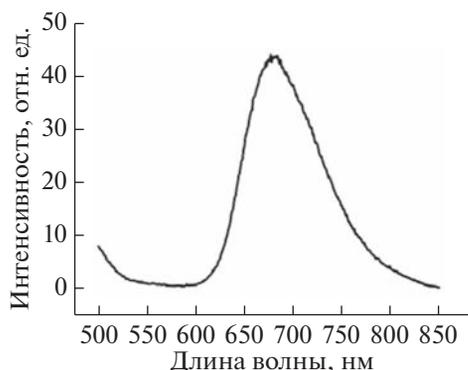


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции изученного образца содалита (образец I).

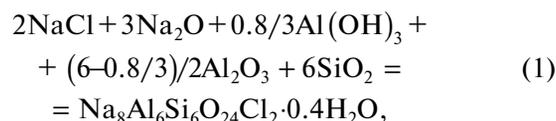
нитных центров в содалитах, ответственных за эффект фотохромизма. На основании проведенных нами исследований можно сделать вывод об аналогичном механизме фотохромизма в образце I.

**Энтальпия образования из элементов.** Расчеты термодинамических констант были проведены для упрощенных формул изученных образцов и теоретической формулы содалита. Получены следующие средние из 8 определений значения величины  $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ :  $1267 \pm 6\text{ Дж/г} = 1237 \pm 6\text{ кДж/моль}$  ( $M = 976.43\text{ г/моль}$ ) для образца I состава  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$  и  $1294 \pm 17\text{ Дж/г} = 1259 \pm 17\text{ кДж/моль}$  ( $M = 972.82\text{ г/моль}$ ) из 9 определений для образца II состава  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ; погрешности рассчитаны с вероятностью 95%.

На основании полученных калориметрических данных для изученных образцов содалита и

термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, были рассчитаны энтальпии образования содалита, содержащего разное количество воды цеолитного типа. Расчет проводился по реакциям (1) и (4) и уравнениям (2), (3), (5) и (6).

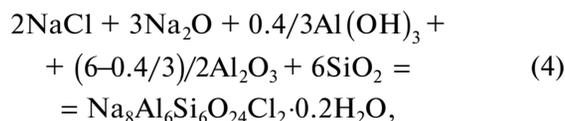
Для образца I:



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ K}) = 2\Delta H_{\text{NaCl}} + 3\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.8/3\Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} + (6-0.8/3)/2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6\Delta H_{\text{SiO}_2} - \Delta H_{\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} = \Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ K}) + 2\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{NaCl} + 3\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Na}_2\text{O} + 0.8/3\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 + (6-0.8/3)/2\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{SiO}_2, \quad (3)$$

для образца II:



$$\Delta_{\text{р-ции(4)}}H^0(298.15\text{ K}) = 2\Delta H_{\text{NaCl}} + 3\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.4/3\Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} + (6-0.4/3)/2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6\Delta H_{\text{SiO}_2} - \Delta H_{\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}}, \quad (5)$$

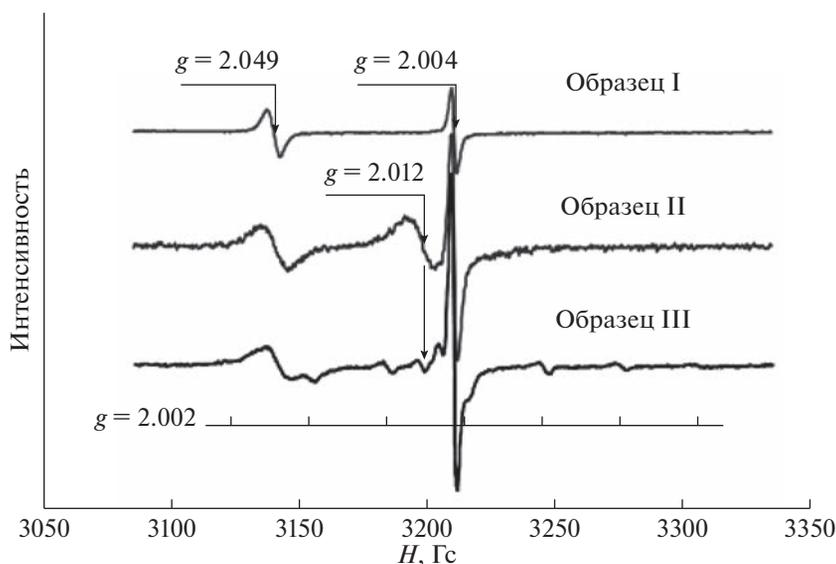


Рис. 5. ЭПР спектры изученных образцов содалита, снятые при ориентировке  $H\parallel L_4$ .

**Таблица 2.** Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования содалита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
Na <sub>2</sub> O(к.)	$-111.8 \pm 0.8^b$	$414.8 \pm 0.3$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^b$	$1675.7 \pm 1.3$
SiO <sub>2</sub> (кварц)	$39.43 \pm 0.21^r$	$910.7 \pm 1.0$
NaCl(галит)	$65.19 \pm 1.42^d$	$411.3 \pm 0.1$
Al(OH) <sub>3</sub> (гипсбит)	$172.6 \pm 1.9^e$	$1293.1 \pm 1.2$

Примечания. <sup>a</sup> Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

<sup>b</sup> По данным (Kiseleva et al., 2001).

<sup>v-d</sup> Рассчитано с использованием справочных данных по  $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$  (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению  $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$ : <sup>b</sup> (Ogorodova et al., 2003), <sup>r</sup> (Киселева и др., 1979), <sup>d</sup> (Киселева и др., 1990).

<sup>e</sup> По данным (Огородова и др., 2011).

**Таблица 3.** Термодинамические свойства содалита, полученные в настоящей работе

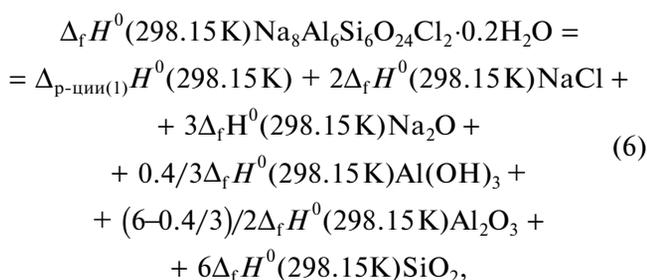
Состав содалита Молекулярная масса, г/моль	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$ , кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})^b$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})^b$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})^r$ , кДж/моль
Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> ·0.4H <sub>2</sub> O <i>M</i> = 976.43	$13536 \pm 10$	$864 \pm 4$	$2515 \pm 4$	$12786 \pm 10$
Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> ·0.2H <sub>2</sub> O <i>M</i> = 972.82	$13503 \pm 19$	$856 \pm 4$	$2523 \pm 4$	$12751 \pm 19$
Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> <i>M</i> = 969.22	$13446 \pm 11$	$848 \pm 4$	$2531 \pm 4$	$12691 \pm 11$

<sup>a</sup> Получено методом расплавной калориметрии растворения.

<sup>b</sup> Данные (Komada et al., 1995).

<sup>v</sup> Рассчитано с использованием данных по  $S^0(298.15 \text{ K})$  для элементов, входящих в состав содалита (Robie, Hemingway, 1995).

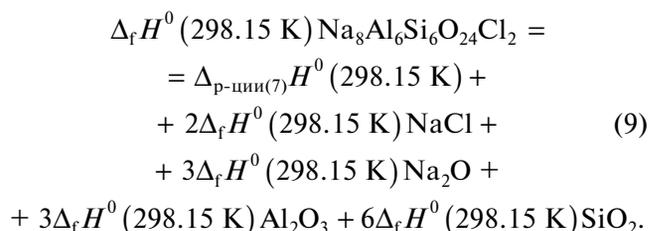
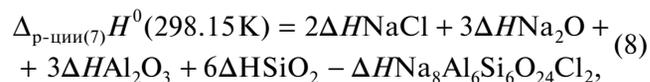
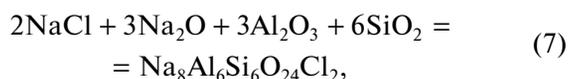
<sup>r</sup> Рассчитано по формуле  $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$ .



где  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$  – термохимические данные для изученных образцов содалита, оксидов натрия, алюминия, кремния, хлорида натрия и гидроксида алюминия (табл. 2), необходимые для расчетов значения  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  компонентов этой реакции также приведены в табл. 2. Рассчитанные значения энтальпий образования изученных природных образцов содалита представлены в табл. 3.

На основании полученных экспериментальных данных по растворению образцов содалита была рассчитана энтальпия образования содалита теоретического состава Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>, с этой целью результаты калориметрических измерений

были пересчитаны на его молекулярную массу (*M* = 969.22 г/моль) и использованы в расчете по реакции (7) и уравнениям (8) и (9).



Необходимые термохимические данные для участников реакции (7) взяты из табл. 2. Рассчитанные значения энтальпии образования содалита теоретического состава из элементов ( $-13433 \pm 10$  и  $-13459 \pm 19$  кДж/моль, полученные с использованием калориметрических данных для образцов I и

II соответственно) согласуются в пределах погрешностей между собой и с результатами работы (Komada et al., 1995). В этой работе величина  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -13457.0 \pm 15.8 \text{ кДж/моль}$  была получена также методом высокотемпературной расправной калориметрии растворения для природного образца содалита (гора Сент-Илер, Квебек, Канада) на основании термодинамического цикла с участием отличных от использованных в настоящей работе веществ, что подтверждает надежность и достоверность результатов наших исследований. Среднее значение из полученных нами величин  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  представлено в табл. 3.

**Энергия Гиббса образования из элементов.** Значение  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$  содалита теоретического состава (табл. 3) было рассчитано с использованием полученной в настоящей работе величины энтальпии образования и литературных данных по стандартной энтропии, определенной в (Komada et al., 1995) на основании измеренной в интервале 15–350 К низкотемпературной теплоемкости природного образца. Полученное значение энергии Гиббса образования содалита ( $-12691 \pm 11 \text{ кДж/моль}$ ) согласуется с оцененной и приведенной без погрешности в работе (Sharp et al., 1989) величиной  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -12697 \text{ кДж/моль}$ . Значения свободной энергии образования природных содержащих воду образцов содалита (табл. 3) были рассчитаны с использованием значений  $S^0(298.15 \text{ K})$  из данных (Komada et al., 1995) с учетом энтропийных вкладов, соответствующих содержанию воды в образцах по данным из (Наумов и др., 1971).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект фотохромизма содалита может рассматриваться как признак наличия  $F$ -центров, а следовательно присутствия серы в форме радикала  $S_2^-$  в составе минерала, причем эффект фотохромизма визуально фиксируется даже при экстремально малых количествах серы и  $F$ -центров в образце, которые не фиксируются прецизионными методами лабораторных исследований.

Полученные в настоящем исследовании фундаментальные термодинамические свойства безводного и содержащего воду содалита могут быть рекомендованы для пополнения базы термодинамических констант минералов и использованы при моделировании процессов минералообразования в магматических агпаитовых щелочных и метасоматических породах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреева Е.Д., Кононова В.А., Свешникова Е.В., Яшина Р.М. (1984) Магматические горные породы. Том 2. *Щелочные породы*. М.: Наука, 415 с.

- Боруцкий Б.Е. (1988) *Породообразующие минералы высокощелочных комплексов*. М.: Наука, 212 с.
- Денисов Р.А., Денк В.П., Дудельзак А.Е., Осминин В.С., Руус Т.В. (1977) Оптически стираемое окрашивание и люминесценция содалитов. *ЖПС*. 27(1), 149–154.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. (1997) Минералы Ковдора. Апатиты: Кольский НЦ РАН. 118 с.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термодинамическое исследование системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Сидоров Ю.И., Ходаковский И.Л. (1990) Термодинамические свойства щелочных полевых шпатов. *Геохимия*. (3), 406–413.
- Когарко Л.Н. (1977) *Проблемы генезиса агпаитовых магм*. М.: Наука, 294 с.
- Котельников А.Р., Жорняк Л.В., Котельникова З.А. (1996) Распределение серы между содалитом и гидротермальным раствором. *Геохимия*. (11), 1082–1087.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат. 239 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофилита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. (2020) Серосодержащий содалит – гагманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизм и люминесценция. *Записки Российского минералогического общества*. 149(2), 42–54.
- Рогожин А.А., Горобец Б.С., Рябенко С.В. (1982) О природе люминесценции галоидных и галоидсодержащих минералов. *Минералогический журн.* 4(2), 45–52.
- Тарашан А.Н. (1978) Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 296 с.
- Тарашан А.Н., Платонов А.Н., Бершов Л.В., Беличенко В.П. (1970) Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка. Вып. 4, 63–65.
- Annersten H., Hassib A. (1979) Blue sodalite. *Can. Mineral.* 17, 39–46.
- Antao S., Hassan I. (2002) Thermal analyses of sodalite, tugtupite, danalite and helvite. *Can. Mineral.* 40, 163–172.
- Barnes M.C., Addai-Mensah J., Gerson A.R. (1999) A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 31, 303–319.
- Cano N.F., Blak A.R., Watanabe S. (2010) Correlation between electron paramagnetic resonance and thermoluminescence in natural sodalite. *Phys. Chem. Miner.* 37, 57–64.
- Cano N.F., Blak A.R., Ayala-Arenas J.S., Watanabe S. (2011) Mechanisms of TL for production of the 230°C peak in natural sodalite. *J. Lumin.* 131, 165–168.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. (2020) Extra-framework content in sodalite-group minerals: complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Miner.* 10, № 363.
- Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A.

- (2022a) Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Miner.* **12**, № 887.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D. I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. (2022b) Sapozhnikovite,  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ , a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Mineral. Magaz.* **86**, 49-59.
- Dumańska-Słowik M., Heflik W., Pieczka A., Sikorska M. (2015) The transformation of nepheline and albite into sodalite in pegmatitic mariupolite of Oktiabrski Massif (SE Ukraine). *Spectrachim. Acta. Part A: Mol. and Biomol. Spectr.* **150**, 837-845.
- Günther C., Richter H., Voigt I., Michaelis A., Tzscheuschler H., Krause-Rehberg R., Serra J.M. (2015) Synthesis and characterization of a sulfur containing hydroxyl sodalite without sulfur radicals. *Micropor. Mesopor. Mater.* **214**, 1-7.
- Hassib A., Beckman O., Annersten H. (1977) Photochromic properties of natural sodalite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**, 771-777.
- Hettmann K., Wenzel T., Marks M., Markl G. (2012) The sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by combination of electron microprobe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals. *Am Mineral.* **97**, 1653-1661.
- Hodgson W.G., Brinen J.S., Williams E.F. (1967) Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. *J. Chem. Physics.* **47**(10), 3719-3723.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.
- Komada N., Westrum E.F., Hemingway B.S., Zolotov M.Yu., Semenov Yu.V., Khodakovskiy I.L., Anovitz L.M. (1995) Thermodynamic properties of sodalite at temperatures from 15 K to 1000 K. *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 1119-1132.
- Lin S., Wang M., Hao Ya., Zhang K., Li Yu., Yang D. (2022) Synthesis, structure and thermal stability of iodine-contained sodalites  $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}\text{I}_x$  ( $x = 0-2$ ) for  $^{129}\text{I}$  immobilization. *J. Alloys Compd.* **908**, № 164617.
- McLaughlan S.D., Marshall D.J. (1970) Paramagnetic resonance of F-type centers in photochromic sodalities. *Phys. Lett.* **32A**, 343-344.
- Norrbo I., Gluchowski P., Paturi P., Sinkkonen J., Lastusaari M. (2015) Persistent luminescence of tenebrescent  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl,S})_2$ . *Inorg. Chem.* **54**, 7717-7724.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollutant. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.
- Peterson R.C. (1983) The structure of hackmanite, a variety of sodalite, from Mont St-Hilaire, Quebec. *Can. Mineral.* **21**, 549-552.
- Pizani P.S., Terrile M.C., Farach H.A., Poole C.R. (1985) Color centers in sodalite. *Am. Mineral.* **70**, 1186-1192.
- Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. (2014) Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* **101**, 44-51.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures.* U S Geol. Surv. Bull. № 2131. 461 p.
- Sharp Z.D., Helffrich G.R., Bohlen S.R., Essene E.J. (1989) The stability sodalite in the system  $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaCl}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1943-1954
- Škvarlová A., Kanuchová M., Kozáková L., Valušová E., Holub M. (2019) Preparation and characterization of ultramarine blue pigments from fly ash by using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the determination of chemical states of sulphur in chromophores. *Micropor. Mesopor. Mater.* **284**, 283-288.
- Taylor M.J., Marshall D.J., Evans H. (1971) Infra-red spectra of photochromic sodalities. *J. Phys. Chem. Solids.* **32**, 2021-2026.
- Vance E.R., Gregg D.J., Karatchevtseva I., Davis J., Ionescu M. (2014) He and Au ion radiation damage in sodalite,  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ . *J. Nucl. Mater.* **453**, 307-312.
- Zilio S.C., Bagnato V.S. (1984) Infrared spectra of natural sodalite. *J. Chem. Phys.* **88**, 1373-1376.

## МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ULTRAWAVE ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ

© 2023 г. С. В. Палесский<sup>a, \*</sup>, И. В. Николаева<sup>a</sup>, О. А. Козьменко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
проспект академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: stas@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

В статье представлены первые результаты применения микроволновой системы реакторного типа UltraWAVE для пробоподготовки геологических образцов при температуре 250°C и давлении 82 бар с использованием смеси концентрированных азотной и соляной кислот (3 : 1). Определение элементов платиновой группы – Ru, Pd, Ir, Pt и Re после кислотного выщелачивания выполнено изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием на приборе высокого разрешения ELEMENT после отделения аналитов ионообменной хроматографией на катионите AG50Wx8. Определение моноизотопного родия проведено с использованием <sup>195</sup>Pt в качестве внутреннего стандарта. Достигнутые пределы обнаружения составляют от 0.003 нг/г (Ir) до 0.09 нг/г (Pt). Правильность определения ЭПГ и рения подтверждена на основе анализа международных стандартных образцов состава – GP-13, UB-N, BHVO-2. Предлагаемый подход значительно ускоряет и упрощает процедуру пробоподготовки геологических образцов для определения ЭПГ и рения по сравнению с использованием трубок Кариуса.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), изотопное разбавление (ИР), элементы платиновой группы (ЭПГ) и Re, микроволновая система UltraWAVE, трубки Кариуса (ТК)

DOI: 10.31857/S001675252307004X, EDN: TJZLXY

### ВВЕДЕНИЕ

Определение ЭПГ и рения в геологических образцах является сложнейшей аналитической задачей как из-за низкой распространенности и неоднородного распределения их в породах, так и из-за проблем с пробоподготовкой трудноскрываемых образцов (Кубракова и др., 2020; Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020; Meisel, Horan 2016; Qi et al., 2011). Для определения нанограммовых концентраций ЭПГ и рения изотопным разбавлением (ИР) с масс-спектрометрическим окончанием последнее время чаще всего используют кислотное выщелачивание в трубках Кариуса (ТК) (Qi et al., 2011; Ishikawa et al., 2014; Chu et al., 2013, 2015; Li et al., 2014, 2015; Puchtel et al., 2014; Zou et al., 2020; Sato et al., 2021; Nicklas et al., 2021; Paquet et al., 2022; Sun et al., 2021) и в системах высокого давления – HPA-S, Anton Paar, Graz (Wang, Becker, 2006; Meisel, Moser, 2007; Aulbach et al., 2019; Van Acken et al., 2016, 2018; Feignon et al., 2022). При использовании этих методик образцы обра-

батывают смесью соляной и азотной кислот в разных соотношениях (“царская водка” и обратная “царская водка”) при высоких температурах (240–270°C и до 300°C в ТК, 250–300°C в HPA-S). При этих условиях достигается равновесие между добавленными изотопными метками – трасерами и переведенными в раствор ЭПГ и рением в высшей степени окисления, что является необходимым требованием при определении концентраций ИР. Процесс занимает от нескольких часов в HPA-S до нескольких суток в ТК. Преимуществом этих способов пробоподготовки является достижение наиболее низких значений контрольного опыта по сравнению с пробирной плавкой или сочетанием кислотного разложения с доплавлением не растворившегося остатка с разными реактивами (Meisel, Horan, 2016; Qi et al., 2011; Меньшиков и др., 2016; Todand et al., 1995).

Кислотное выщелачивание в микроволновых системах применяется при определении ЭПГ и рения гораздо реже (Кубракова и др., 2020; Qi et al.,

**Таблица 1.** Сравнение принципов действия и *P-T* параметров, используемых при пробоподготовке в разных системах

Параметр	MARS-5	UltraWAVE	HPA-S	ТК
Принцип действия	Микроволновый нагрев герметичных автоклавов	Микроволновый нагрев сосудов по технологии Single Reaction Chamber (SRC)	Теплообменный нагрев кварцевых или стеклоуглеродных сосудов в герметичном реакторе	Нагрев запаянных стеклянных трубок в реакторе
Предельно допустимые рабочие условия	$T = 200^\circ\text{C}$ $P = 24$ бар	$T = 280^\circ\text{C}$ $P = 190$ бар	$T = 250^\circ\text{--}320^\circ\text{C}$ $P > 100$ бар	$T = 250^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ $P > 100$ бар

2011; Todand et al., 1995; Кубракова, Торопченова, 2013; Палесский и др., 2009; Boch et al., 2002), хотя достоинством таких систем является как увеличение скорости проходящих при пробоподготовке физико-химических процессов, так и уменьшение привнесенных загрязнений за счет использования закрытых сосудов и меньших количеств реагентов (Кубракова, Торопченова, 2013). Нами было показано, что температура и давление, используемые в микроволновой системе MARS-5, не позволяют добиться изотопного равновесия для иридия, в результате чего определяемые концентрации иридия в анализируемых стандартных образцах GP-13 и UB-N были систематически занижены (Палесский и др., 2009). Однако микроволновая система реакторного типа UltraWAVE, в которой, за счет подачи инертного газа в реактор перед началом нагрева, достигается более высокое давление в сосудах для выщелачивания, по параметрам пробоподготовки сравнима с ТК и HPA-S (табл. 1). Микроволновая система UltraWAVE может оказаться не только эффективным инструментом для пробоподготовки, но и способствовать сокращению требуемого для этого времени. Немаловажным фактором выбора в пользу использования этой автоматизированной системы является удобство работы, позволяющее избежать трудностей и рисков, которые существуют при использовании ТК (Козьменко и др., 2011).

Таким образом, целью настоящей работы является оценка эффективности микроволновой системы UltraWAVE для пробоподготовки геологических образцов с последующим определением ЭПГ и рения методом ИР с масс-спектрометрическим окончанием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты анализа*

В качестве исследуемых образцов для проверки и подтверждения правильности разработанной методики определения ЭПГ и рения использовали международные стандартные образцы состава: базальт BHVO-2 (US Geological Survey, США), серпентинит UB-N (Association Nationale

de la Recherche Technique, Франция), шпинелевый лерцолит – GP-13. Содержание некоторых ЭПГ (Ru, Pt, Ir) и рения аттестовано только в BHVO-2 (Jochum et al., 2016), а для стандартных образцов UB-N и GP-13 на сайте GeoReM (URL: [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query.asp.31](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp.31)) собраны многочисленные данные, полученные с использованием разных инструментальных методов и способов перевода определяемых элементов в раствор.

### *Оборудование и реактивы*

Для выполнения всех исследований использовали только специально очищенные реактивы: деионизованную воду MilliQ (сопротивление  $>18.2$  МΩ/см), соляную и азотную кислоты марки “ОСЧ”, дважды перегнанные методом sub-boiling на установках DuoPure фирмы Milestone. Взвешивание навесок выполняли на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Полученные после разложения на микроволновой системе UltraWAVE смеси центрифугировали на центрифуге SIGMA 3-16L. Хроматографическое отделение аналитов проводили на ионообменных колонках с использованием катионита AG50Wx8 (Палесский и др., 2009).

### *Химическая пробоподготовка геологических образцов*

На стадии взвешивания к навескам анализируемых стандартных образцов (0.2–0.3 г) в кварцевых пробирках добавляли трасеры, обогащенные стабильными изотопами –  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{185}\text{Re}$ , количество которых рассчитывали на основе содержания определяемых аналитов в образцах. Приливали 1.5 мл концентрированных кислот с соотношением  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ . Пробирки с неплотно прилегающими крышками устанавливали в штатив и помещали в герметичный реактор микроволновой системы UltraWAVE (рис. 1). Реактор представляет собой сосуд из нержавеющей стали, внутри которого расположен стакан из политетрафторэтилена, заполненный базовым раствором (150 мл воды с добавлением 5 мл концен-



Рис. 1. Микроволновая система UltraWAVE (Milestone, Италия).

трированной азотной кислоты). Далее реактор закрывали сверху плотной крышкой и фиксировали зажимом, после чего в него нагнетали инертный газ – аргон, стандартное начальное давление для микроволновой системы UltraWAVE составляло 40 бар. Далее подавалось микроволновое излучение (мощность – 1500 Вт), которое поглощается в первую очередь базовым раствором, что гарантирует равномерный нагрев всех проб без вращения пробирок. Управление микроволновой системой осуществляется с помощью специального терминала с сенсорным экраном, таким образом, процесс пробоподготовки максимально автоматизирован (Michel, 2010).

Режим микроволнового воздействия включал одну стадию – в течение 30 мин нагревание, затем в течение 1 ч выдерживание при 250°C, давление при этом достигало 82 бар. После этого систему охлаждали до комнатной температуры, затем сбрасывали давление по заданной программе.

В процессе обработки образцов в микроволновой системе UltraWAVE за счет кислотного выщелачивания ЭПГ и рения достигалось изотопное равновесие в растворе с добавленными трасерами. Полученные растворы упаривали до влажных солей, переводили в хлорокомплексы, центрифугировали и отделяли ионообменной хроматографией от матрицы на катионите AG-50Wx8. Для анализа собирали второй и третий миллилитр элюента, где наблюдалась максимальная концентрация ЭПГ и рения. В качестве элюента использовали 0.6 М HCl (Палесский и др., 2009). Конечные растворы по уровню кислотности и общему содержанию солей соответствуют требованиям МС-ИСП анализа растворов и пригодны для измерений без разбавления.

#### *МС-ИСП измерения*

Полученные растворы анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктив-

**Таблица 2.** Изотопные отношения (ИО) и концентрации ( $C_{cp}$ , нг/мл) элементов в трасерах

Изотопы	Ru <sup>99</sup> /Ru <sup>101</sup>	Pd <sup>106</sup> /Pd <sup>105</sup>	Re <sup>185</sup> /Re <sup>187</sup>	Ir <sup>191</sup> /Ir <sup>193</sup>	Pt <sup>194</sup> /Pt <sup>195</sup>
ИО ± 2σ	235 ± 1	134.2 ± 0.4	36.4 ± 0.1	50.8 ± 0.1	47.9 ± 0.1
$C_{cp}$ ± 2σ	42.0 ± 0.3	106.0 ± 0.3	14.5 ± 0.2	36.0 ± 0.2	116 ± 1

**Таблица 3.** Изотопы, используемые для определения ЭПГ и рения и возможные наложения

Элемент	Масса, а.е.м.	Возможные наложения	
		изобары	молекулярные ионы
Ru	99	—	Ni <sup>62</sup> Cl <sup>37</sup> , Ni <sup>64</sup> Cl <sup>35</sup> , Zn <sup>64</sup> Cl <sup>35</sup> , Ni <sup>61</sup> Ar <sup>38</sup> , Cu <sup>63</sup> Ar <sup>36</sup> , Co <sup>59</sup> Ar <sup>40</sup>
Ru	101	—	Rb <sup>85</sup> O <sup>16</sup> , Ni <sup>64</sup> Cl <sup>37</sup> , Zn <sup>64</sup> Cl <sup>37</sup> , Zn <sup>66</sup> Cl <sup>35</sup> , Ni <sup>61</sup> Ar <sup>40</sup> , Cu <sup>65</sup> Ar <sup>36</sup>
Pd	105	—	Y <sup>89</sup> O <sup>16</sup> , Cu <sup>65</sup> Ar <sup>40</sup>
Pd	106	Cd <sup>106</sup>	Zr <sup>90</sup> O <sup>16</sup> , Mo <sup>90</sup> O <sup>16</sup> , Zn <sup>66</sup> Ar <sup>40</sup>
Re	185	—	Tm <sup>169</sup> O <sup>16</sup>
Re	187	Os <sup>187</sup>	Yb <sup>171</sup> O <sup>16</sup>
Ir	191	—	Lu <sup>175</sup> O <sup>16</sup>
Ir	193	—	Hf <sup>177</sup> O <sup>16</sup>
Pt	194	—	Hf <sup>178</sup> O <sup>16</sup>
Pt	195	—	Hf <sup>179</sup> O <sup>16</sup>

**Таблица 4.** Данные контрольного опыта ( $n = 8$ ) и достигнутые пределы обнаружения ( $C_{min}$ ) ЭПГ и рения в твердом образце

Элемент	Ru	Rh	Pd	Re	Ir	Pt
Контрольный опыт, нг	0.009	0.0005	0.01	0.002	0.0005	0.017
$C_{min}$ , нг/г	0.06	0.003	0.07	0.02	0.003	0.09

но-связанной плазмой ELEMENT производства Finnigan MAT (Германия) в Институте геологии и минералогии СО РАН. Содержание определяемых элементов рассчитывали по формулам ИР, исходя из измеренных соотношений пар выбранных изотопов Ru<sup>99</sup>/Ru<sup>101</sup>, Pd<sup>106</sup>/Pd<sup>105</sup>, Re<sup>185</sup>/Re<sup>187</sup>, Ir<sup>191</sup>/Ir<sup>193</sup>, Pt<sup>194</sup>/Pt<sup>195</sup>. Предварительно определяли необходимые характеристики трасеров, к которым относятся изотопный состав и концентрация (табл. 2). Определение концентрации моноизотопного родия, для которого неприменим метод изотопного разбавления, выполнено с использованием <sup>195</sup>Pt в качестве внутреннего стандарта (Савельев и др., 2018).

Измерение массовых пиков ЭПГ и рения выполняли как в низком, так и в среднем разрешении, для отделения возможных молекулярных наложений. Кроме этого, проводили измерение пиков тех изотопов, которые могут вызывать наложения в виде хлоридов, аргидов и оксидов (табл. 3), для оценки степени отделения аналитов от мешающих элементов. Было установлено, что

отделение элементов, создающих спектральные наложения на определяемые изотопы ЭПГ и рения, достигало более 99%. Для коррекции изобарных наложений Cd<sup>106</sup> на Pd<sup>106</sup> и Os<sup>187</sup> на Re<sup>187</sup> использовали рекомендованные величины распространенностей изотопов (Rosman, Taylor, 1998).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 4 приведены содержания ЭПГ и рения, полученные в работе в контрольном опыте, выполнение которого включало все стадии химической пробоподготовки в отсутствии образца, и пределы обнаружения, рассчитанные по 3σ вариации значений контрольного опыта при пересчете на твердую пробу с учетом используемой навески (0.3 г). Достигнутые пределы обнаружения достаточно низкие для определения ЭПГ и рения в стандартных образцах, представляющих мантийные породы.

Результаты определения ЭПГ и рения в стандартных образцах GP-13, UB-N и BHVO-2, полу-

**Таблица 5.** Результаты определения ЭПГ и рения в стандартных образцах (нг/г) и литературные данные

Элемент	Ru	Rh	Pd	Re	Ir	Pt
GP-13						
C <sub>1</sub>	–	–	–	0.31	3.24	–
C <sub>2</sub>	–	–	–	0.33	3.94	–
C <sub>3</sub>	6.66	1.06	5.98	0.32	3.54	6.38
C <sub>4</sub>	6.65	1.05	6.08	0.31	3.31	7.02
C <sub>ср</sub>	6.66	1.06	6.03	0.32	3.5	6.7
(S <sub>r</sub> , %)				(2.8)	(8.6)	
C <sub>ср</sub> (S <sub>r</sub> , %)	6.76	1.54	5.57	0.28	3.6	6.44
(Козьменко и др., 2011)	(6.9)	(17)	(13)	(15)	(5.2)	(16)
C <sub>ср</sub> (S <sub>r</sub> )	6.25	1.25	5.68	0.320	3.33	6.69
(Meisel, Moser, 2004)	(0.063)	(0.095)	(0.047)	(0.071)	(0.028)	(0.10)
C <sub>ср</sub> (S)	6.79	–	6.28	0.304	3.48	7.7
(Liu et al., 2018)	(0.01)		(0.7)	(0.02)	(0.54)	(1.28)
UB-N						
C <sub>1</sub>	6.2	1.00	5.27	0.23	2.97	6.09
C <sub>2</sub>	5.9	0.97	5.43	0.21	3.05	6.12
C <sub>ср</sub>	6.1	0.99	5.35	0.22	3.01	6.11
C <sub>ср</sub> (S <sub>r</sub> , %)	6.43	1.1	5.85	0.19	3.16	7.31
(Fisher-Godde et al., 2011)	(5.9)	(9.5)	(3.4)	(13)	(7)	(6.4)
C <sub>ср</sub> (1σ)	6.6	–	5.9	0.184	3.27	7.37
(Aulbach S. et al., 2019)	(0.37)		(0.16)	(0.04)	(0.21)	(0.31)
C <sub>ср</sub> (2σ)	6.6	–	6.11	0.188	3.35	7.2
(Zou et al., 2020)	(0.71)		(0.4)	(0.027)	(0.59)	(0.65)
BHVO-2						
C <sub>1</sub>	0.12	0.71	2.6	0.63	0.04	6.3
C <sub>ср</sub> (Δ)	0.125	0.7	2.7	0.543	0.07	8.9
(Jochum et al., 2016)	(0.018)		(0.4)	(0.029)	(0.011)	(1.6)

ченные нами после микроволновой пробоподготовки в UltraWAVE, вместе с литературными данными приведены в табл. 5

В первых экспериментах был проанализирован стандартный образец GP-13 с определением двух элементов – Ir и Re. Иридий был выбран в связи с тем, что, как указывалось ранее, результаты по его определению с использованием нами микроволновой системы MARS-5, были систематически занижены, и необходимо было оценить эффективность предложенной пробоподготовки в UltraWAVE для определения этого элемента. Выбор Re обусловлен его наиболее низким уровнем содержания в GP-13 из всех определяемых элементов. Полученные в данной работе средние значения концентраций как Re, так и Ir в пределах погрешности анализа хорошо согласуются с литературными данными (табл. 5), также полученными ИР с масс-спектрометрическим окончанием, но с использованием разных способов перевода опреде-

ляемых элементов в раствор – в ТК (Zou et al., 2020; Козьменко и др., 2011; Liu et al., 2018) и в НРА (Meisel, Moser, 2004; Aulbach S. et al., 2019; Fisher-Godde et al., 2011).

Таким образом, используемые при анализе GP-13 условия пробоподготовки в микроволновой системе UltraWAVE обеспечивают необходимые условия для корректного определения Ir и Re изотопным разбавлением. Относительное стандартное отклонение определения составило 2.8 и 8.6%.

Концентрации остальных элементов – Ru, Rh, Pd и Pt в GP-13, определенные в работе, в пределах погрешности входят в интервал значений, полученных в цитируемой литературе (табл. 5), подтверждая применимость кислотной обработки в микроволновой системе UltraWAVE, наряду с пробоподготовкой в ТК и НРА, для определения ЭПГ и рения.

Первые результаты, полученные при анализе стандартных образцов UB-N и BHVO-2 (табл. 5), также свидетельствуют о перспективности дальнейших экспериментов по применению описываемой методики микроволнового кислотного выщелачивания.

Следует отметить, что уровень содержания ЭПГ и рения в образцах GP-13 и UB-N примерно одинаковый, а в BHVO-2 существенно ниже для Ru и Ir, что приводит к увеличению погрешности анализа. Для BHVO-2 во многих цитируемых статьях отмечается наличие nugget – эффекта (Li et al., 2014; Meisel, Moser J., 2007), а также делается вывод о необходимости применения плавиковой кислоты при пробоподготовке, наряду со смесью соляной и азотной кислот, для корректного определения ЭПГ и рения (Li et al., 2015; Zou et al., 2020), что может быть предметом дальнейших исследований.

Таким образом, первые эксперименты по применению микроволновой системы UltraWAVE (мощность до 1500 Вт) для кислотной пробоподготовки геологических образцов ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 82$  бар, время обработки – 1.5 ч), выполненные на стандартных образцах GP-13, UB-N и BHVO-2, свидетельствуют о достижении изотопного равновесия между трасерами и переведенными в раствор ЭПГ и рением, что позволяет определять их концентрации на уровне нг/г и менее в твердых геологических образцах методом ИР с ИСП-МС после хроматографического отделения. Методика пробоподготовки в микроволновой системе отличается экспрессностью и безопасностью по сравнению с ТК и сравнимыми пределами обнаружения аналитов.

*Коллектив авторов выражает глубокую признательность редакции журнала, внимательным рецензентам и лично научному редактору статьи заведующему лабораторией, заместителю директора, доктору химических наук, член-корр. РАН профессору Колотову Владимиру Пантелеймоновичу за плодотворное сотрудничество и всестороннюю помощь в работе над статьей.*

*Работа выполнена в соответствии с научной темой FWZN-2022-0032, номер государственного учета: 122041400171-5.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. **75**(3), 195–208.

Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. (2011) Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов

платиновой группы и рения. *Аналитика и контроль*. **15**(4), 378–385.

Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. (2020) Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов. *Геохимия*. **65**(4), 328–342.

Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Au and PGE Determination in Geochemical Materials: Experience in Applying Spectrometric Techniques. *Geochem. Int.* **58**(4), 377–390.

Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. (2013) Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. *Журнал аналитической химии*. **68**(6), 524–534.

Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В. (2016) Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. *Аналитика и контроль*. **20**(3), 190–201.

Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. *Журнал аналитической химии*. **64**(3), 287–291.

Савельев Д.П., Палесский С.В., Портнягин М.В. (2018) Элементы платиновой группы в базальтах офиолитового комплекса п-ова Камчатский мыс (Восточная Камчатка): источники вещества. *Геология и геофизика*. **59**(12), 1997–2010.

Aulbach S., Sun J., Tappe S., Gerdes A. (2019) Effects of multi-stage rifting and metasomatism on HSE-187Os/188Os systematics of the cratonic mantle beneath SW Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **174**(2), 3.

Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. (2002) Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Anal. Chim. Acta*. **459**(2), 257–265.

Chu Z., Harvey J., Liu C.-Z., Guo J.-H., Wu F.-Y., Tian W., Zhang Y.-L., Yang Y.-H. (2013) Source of highly potassic basalts in northeast China: Evidence from Re–Os, Sr–Nd–Hf isotopes and PGE geochemistry. *Chem. Geol.* **357**, 52–66.

Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Y., Li C., Zhang Y. (2015) Comprehensive Method for Precise Determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd Concentrations and Os Isotopic Compositions in Geological Samples. *Geostand. Geoanal. Res.* **39**(2), 151–169.

Feignon J.-G., Schulz T., Koeberl C. (2022) Search for a meteoritic component within the impact melt rocks of the Chicxulub impact structure peak ring, Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **323**, 74–101.

Fisher-Godde M., Becker H., Wombacher F. (2011) Rhenium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths. *Chem. Geol.* **280**, 365–383.

Ishikawa A., Senda R., Suzuki K., Dale C.W., Meisel T. (2014) Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and  $^{187}\text{Os}$  isotope analysis: Evidence from geological reference materials. *Chem. Geol.* **384**, 27–46.

- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **40**(3), 333-350.
- Li J., Jiang X.-Y., Xu J.-F., Zhong L.-F., Wang X.-C., Wang G.-Q., Zhao P.-P. (2014) Determination of Platinum-Group Elements and Re-Os Isotopes using ID-ICP-MS and N-TIMS from a Single Digestion after Two-Stage Column Separation. *Geostand. Geoanal. Res.* **38**(1), 37-50.
- Li J., Zhao P.-P., Liu J., Wang X.-C., Yang Yang A., Wang G.-Q., Xu J.-F. (2015) Reassessment of Hydrofluoric Acid Desilicification in the Carius Tube Digestion Technique for Re-Os Isotopic Determination in Geological Samples. *Geostand. Geoanal. Res.* **39** (1), 17-30. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00299.x>
- Liu J., Brin L.E., Pearson D.G., Bretschneider L., Luguet A., van Acken D., Kjarsgaard B.A., Riches A.J.V., Miskovic A. (2018) Diamondiferous Paleoproterozoic mantle roots beneath Arctic Canada: A study of mantle xenoliths from Parry Peninsula and Central Victoria Island *Geochim. Cosmochim. Acta.* **239**, 284-311.
- Meisel T. C., Horan M. F. (2016) Analytical Methods for the Highly Siderophile Elements. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**(1), 89-106.
- Meisel T., Moser J. (2004) Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials. *Chem. Geol.* **208**, 319-338.
- Meisel T., Moser J. (2007) Platinum-Group Element and Rhenium Concentrations in Low Abundance Reference Materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **28**(2), 233-250.
- Michel T. (2010) Breaking the Sample Preparation Bottleneck With a New Approach to Microwave Digestion. *Am. Lab.* **42**(11), 32-35.
- Nicklas R.W., Brandon A.D., Waight T.E., Puchtel I.S., Day J.M.D. (2021) High-precision Pb and Hf isotope and highly siderophile element abundance systematics of high-MgO Icelandic lavas. *Chem Geol.* **582**, 120436.
- Paquet M., Day J.M.D., Brown D.B., Waters C.L. (2022) Effective global mixing of the highly siderophile elements into Earth's mantle inferred from oceanic abyssal peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **316**, 347-362.
- Puchtel I.S., Walker R.J., Touboul M., Nisbet E.G., Byerly G.R. (2014) Insights into early Earth from the Pt-Re-Os isotope and highly siderophile element abundance systematics of Barberton. Komatiites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **125**, 394-413.
- Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. (2011) An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 1900-1904.
- Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. (1998) Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **70**(1), 217-235.
- Sato H., Ishikawa A., Onoue T., Tomimatsu Y., Rigo M. (2021) Sedimentary record of Upper Triassic impact in the Lagonegro Basin, southern Italy: Insights from highly siderophile elements and Re-Os isotope stratigraphy across the Norian/Rhaetian boundary. *Chem. Geol.* **586**:120506.
- Sun N., Brandon A. D., Forman S. L., Waters M. R. (2021) Geochemical evidence for volcanic signatures in sediments of the Younger Dryas event. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **312**, 57-74.
- Todand M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. (1995) Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chem. Geol.* **124**(1-2), 21-36.
- Van Acken D., Hoffmann J.E., Schorscher J.H.D., Schulz T., Heuser A., Luguet A. (2016) Formation of high-Al komatiites from the Mesoarchean Quebra Osso Group, Minas Gerais, Brazil: Trace elements, HSE systematics and Os isotopic signatures. *Chem. Geol.* **422**, 118-121.
- Wang Z., Becker H. (2006) Abundances of Sulfur, Selenium, Tellurium, Rhenium and Platinum-Group Elements in Eighteen Reference Materials by Isotope Dilution Sector-Field ICP-MS and Negative TIMS. *Geostand. Geoanal. Res.* **38**(2), 189-209.
- Zou Z., Wang Z., Cheng H., He T., Liu Y., Chen K., Hu Z.-C., Liu Y. (2020) Comparative determination of mass fractions of elements with variable chalcophile affinities in geological reference materials with and without HF-desilicification. *Geostand. Geoanal. Res.* **44**(3), 501-521.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОМБИНАТА: СБАЛАНСИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСФОРМАЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА ВОДОСБОРЕ И В ОЗЕРЕ

© 2023 г. А. В. Соколов<sup>a, b, \*</sup>, Т. И. Моисеенко<sup>a</sup>, Н. А. Гашкина<sup>a</sup>, Ю. Г. Таций<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН,  
Б. Каретный пер., д. 19, стр. 1, Москва, 127051 Россия

\*e-mail: alexander.v.sokolov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.09.2022 г.

После доработки 06.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

В статье рассматривается моделирование динамики концентрации никеля в почвах, воде и донных отложениях озер, вызванное выбросами в атмосферу комбината Печенганикель (Кольский полуостров) в течение всего периода его функционирования. Используется технология сбалансированной идентификации, которая позволяет на основе математического описания разнородных геохимических процессов, протекающих в экосистемах, объединить разнородные экспериментальные данные и построить компьютерную модель с оптимальным балансом сложности и близости к данным. Модель используется для анализа пространственно-временной изменчивости природных объектов в зоне распространения атмосферных загрязнений (никелем) от комбината Печенганикель. Приводятся и обсуждаются результаты, в том числе оценки ретроспективного состояния моделируемых объектов (до начала интенсивных исследований) и прогноз их динамики до 2030 г. По модельным расчетам интенсивность накопления Ni в почве и донных отложениях составляла 2.35 и 4.48 мг/м<sup>2</sup> год в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнется снижение интенсивности накопления Ni в донных отложениях (0.23 мг/м<sup>2</sup> год) и медленное выщелачивание Ni из почвы (0.19 мг/м<sup>2</sup> год).

**Ключевые слова:** трансформация загрязнений, никель, субарктические водные и наземные экосистемы, математическое моделирование, сбалансированная идентификация, прогнозирование

**DOI:** 10.31857/S0016752523060092, **EDN:** DTQVDZ

### ВВЕДЕНИЕ

Стремительный рост численности населения на планете, экстенсивное вовлечение в эксплуатацию минерально-сырьевых ресурсов драматическим образом сказались на состоянии окружающей среды и привели к ряду серьезных экологических проблем. Осознание комплекса негативных последствий загрязнения привело к пониманию необходимости снижения загрязнений и восстановления нарушенных экосистем. В 2019 г. Генеральная ассамблея ООН объявила 2021–2031 гг. “Десятилетием ООН по восстановлению экосистем”. Его цель — ускорение глобального восстановления деградированных экосистем, обеспечение населения чистой водой и защита биоразнообразия на планете (Waltham et al., 2020). Наиболее сложной задачей является определение конечных целей восстановления с учетом пролонгированного

влияния накопленного загрязнения и сопутствующих биогеохимических процессов на фоне происходящих климатических изменений. В ряде работ (Strobl et al., 2019; Zipkin et al., 2021; Stavi et al., 2019) подчеркивается, что практика экологического восстановления должна быть основана на законах фундаментальной науки — изучении многофункциональности и многообразия процессов, развивающихся в период восстановления. Rydgren et al. (2019) показали, что результаты восстановления могут быть непредсказуемы, и чтобы добиться успехов в области прогнозирования восстановления, необходимо использовать теоретические знания о взаимосвязанности и взаимобусловленности биогеохимических процессов в экосистемах. Необходимо в первую очередь исследовать, как долго природные среды будут освобождаться от загрязнения с учетом длительного периода их накопления.

Функционирование медно-никелевых плавильных производств на Кольском Севере России привело к значительному загрязнению окружающей среды никелем, медью, кадмием и другими металлами. Диоксид серы и большая группа тяжелых металлов присутствовали в составе дымовых выбросов, причем среди тяжелых металлов наиболее высокие концентрации имели медь и никель. Доказано, что тяжелые металлы, поступившие в окружающую среду и содержащиеся в воде, обладают высокой опасностью, как для животных, так и человека (Моисеенко и др., 2010). Экономический кризис 1990-х и последующая модернизация технологий привели к снижению потока тяжелых металлов в окружающую среду. В этот период было проведено много исследований, которые подтвердили негативные последствия атмосферных выбросов тяжелых металлов и их сброса в водные системы (Moiseenko, 1999; Моисеенко, Гашкина, 2010; Даувальтер и др., 2015). В 2020 году плавильные производства комбината “Печенганикель” остановили свою работу. Опыт Канады подтверждает (Nriagu et al., 1998), что значительное уменьшение выбросов в атмосферу (с 1970 годов) не приводит к быстрому очищению почв от загрязнения тяжелыми металлами, поскольку проявляются вторичные эффекты перераспределения загрязнения в окружающей среде.

В представленной работе были рассмотрены малые озера в зоне распространения металлов с дымовыми выбросами, которые отражают аэротехногенное загрязнение, включая и трансграничные переносы. В основу модели легли данные, характеризующие поведение элементов (в нашем случае, никеля) в системе “водосбор–водоем”. Исследования были начаты в 1990–1995 гг. в рамках крупного проекта “Survey lakes”, (Kvaeven et al., 2001). В этот период в проект были включены и работы на Кольском Севере России (Skjelkvale et al., 2001). В объективе исследований и соответственно моделирования находились озера аэротехногенного загрязнения, не испытывающие каких-либо стоков.

Математическое моделирование последствий атмосферных загрязнений Кольского полуострова осуществляется несколько десятилетий. Для моделирования выпадения используются модели двух типов: модели, основанные на знаниях (knowledge based models) и модели, основанные на данных (data based models). В моделях первого типа используются сложные модели атмосферного переноса, а экспериментальные данные играют второстепенную роль (результаты применения таких моделей можно найти в Rognerud et al., 1993; Tømmervik et al., 1998). Для их применения, помимо описания динамики атмосферы, необходимо задать значительное количество специальных коэффициентов, определяющих источники выбросов, многие из которых неизвестны. В моделях второго типа используются относительно

простые модели выпадения, однако они строятся на основе большого объема специально собранных данных. Полученные в результате модели (Раткин и др., 2001, Раткин, 2001) не уступают первым по точности и до сих пор успешно используются в сложных распределенных моделях (Motovilov, 2013; Мотовилов, 2015), подробно (с шагом по времени 1 день) описывающих динамику загрязнений в речных бассейнах.

Разрабатываемая модель требует особых подходов и совсем иных исходных данных в отличие от вышеприведенных работ. Метод построения моделей сочетает преимущества обоих подходов – мы используем значительный объем разнородных (экспериментальных) данных и для него выбираем модель соответствующей сложности, содержащую (в виде различных уравнений и неравенств) современные знания о функционировании объекта исследования.

Целью работы являлась разработка модели “отклика” малых озер в зоне аэротехногенного загрязнения и не испытывающих никаких воздействий сточных вод, учитывающей геохимические процессы миграции элементов – от выпадений на водосборе, накопления и вымывания из почвы, осаждение в донных отложениях и до удаления с естественным стоком из озера. Дать ретроспективные и прогнозные оценки выпадению металлов из загрязненной атмосферы по данным моделирования, последующего самоочищения водных систем после сокращения выпадений (на примере одного из основных загрязняющих элементов – никеля).

## МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Методологической основой исследования является математическое моделирование, которое на основе объединения существующих знаний о природных процессах и разнородного экспериментального материала, позволяет сделать выводы о прошлом, настоящем и будущем изучаемого объекта – природной среды в районе воздействия атмосферных выбросов комбината “Печенганикель”. Для этого используется технология сбалансированной идентификации. В качестве временного интервала моделирования предлагается выбрать диапазон с 1946 по 2030 г. При этом необходимо отметить, что данные по выбросам имеются лишь с 1975 г., а интенсивное исследование последствий загрязнения (и, соответственно, поступление экспериментального материала) началось лишь в 90-х годах прошлого века.

Как восстановить прошлое? Современные исследователи ищут “следы” прошлых событий в сегодняшнем состоянии природных объектов. Такая информация о загрязнении различных сло-

ев почв и донных отложений позволяет реконструировать прошлое. Причем, если в почве отражается накопление в целом, то анализ донных отложений (послойный, с датировкой слоев) позволяет качественно и количественно оценить динамику накопления и, следовательно, выбросов. Использование таких интегральных данных при наличии адекватных моделей позволяет оценить и прошлое состояние озер, почв, растительного покрова и т.д.

Как прогнозировать будущее? Прогноз делается для заданного сценария воздействия (полное прекращение атмосферных выбросов) в предположении, что выявленные закономерности (и построенная на их основе математическая модель) справедливы в течение периода прогноза. Выявление расхождения при сравнении прогноза с реальностью является поводом для критического анализа модели, ее модификации или пересмотра принятого сценария воздействия.

Анализ существующего экспериментального материала (см. следующий раздел) позволил сформулировать следующие формальные требования к модели.

– Временной интервал моделирования должен включать весь период интенсивных атмосферных выбросов и некоторое время, после их прекращения – с 1946 по 2030 г. Шаг по времени 1 год представляется достаточным.

– Область моделирования определяется дальностью переноса выбросов и должна включать “эталонные” озера, не подвергшиеся сильному загрязнению – 100 км от комбината. Единицей моделирования является небольшой водосбор с озером. Такой выбор объясняется с одной стороны наличием многолетних систематических исследований озер, с другой – тем, что малые озера, питание которых осуществляется на 79–90% за счет атмосферных выпадений, наилучшим образом отражают атмосферные потоки загрязняющих веществ на водосборы (Moiseenko et al., 2020). Кроме того относительно небольшой размер водосбора позволяет считать его однородным объектом, пренебречь его распределенной, территориальной структурой и считать, что интенсивность выпадений одинакова на всей его площади.

– В модели необходимо рассмотреть атмосферный перенос загрязнителей, их выпадение на поверхность, формализовать процессы миграции в почве, воде озера и донных отложениях.

На начальном этапе исследования предлагается ограничиться одним загрязняющим элементом – тяжелым металлом никелем (Ni).

До последнего времени, построить по разнородным экспериментальным данным нелинейную распределенную модель динамики нескольких показателей было затруднительно. Появившееся специальное программное обеспечение и

доступность мощных вычислительных ресурсов (кластеров) позволили создать технологию для решения задач такой сложности – технологию сбалансированной идентификации (Соколов, Волошинов, 2018; Sokolov, Voloshinov, 2020). Отметим, что технология успешно использовалась при решении обратных задач в различных научных областях (механика, физика плазмы, теплопроводность, биология, физиология растений, эпидемиология, метеорология, перенос атмосферных загрязнений и др., более развернутое перечисление можно найти в (Sokolov, Voloshinov, 2020)).

#### *Технология сбалансированной идентификации*

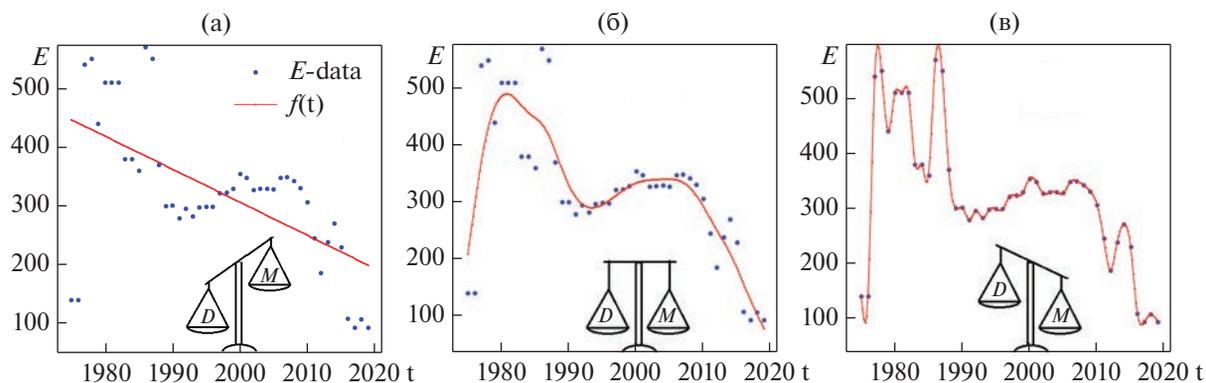
Математические модели реальных объектов обычно содержат множество неизвестных параметров и функций, которые необходимо определить (идентифицировать) так, чтобы они удовлетворяли представлениям специалистов о закономерностях функционирования моделируемого объекта и проходили “недалеко” от экспериментальных данных. Объем таких знаний и количество данных, их качество (точность и надежность) и определяют сложность модели. Проиллюстрируем выбор оптимально сбалансированного решения (модели) простым примером. На рис. 1 приведены три решения задачи идентификации простейшей модели (функции  $f(t)$ ), аппроксимирующей данные (в качестве примера используются данные по атмосферным выбросам комбината  $E_i$ ).

Все три решения получены путем минимизации критерия идентификации (функционала)

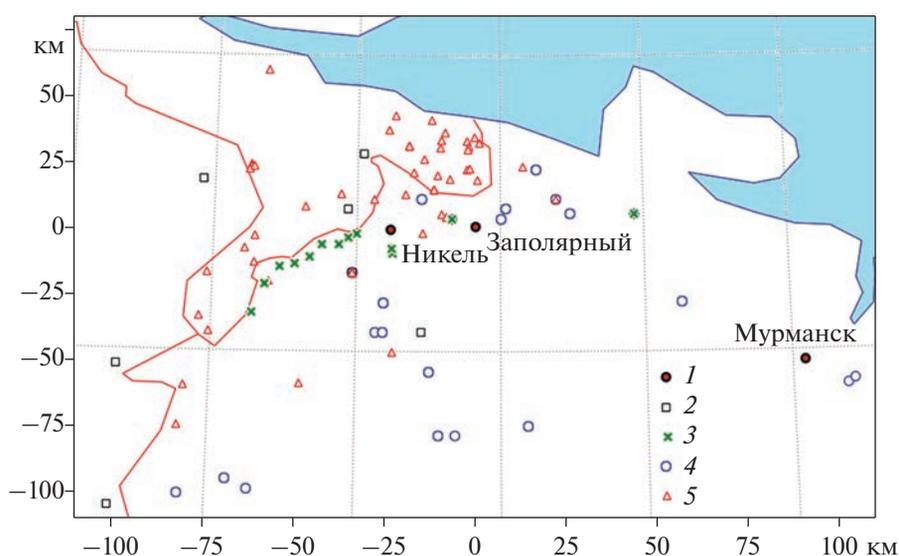
$$F(f, \alpha) = \sum_{k=1975}^{2019} (E_k - f(t_k))^2 + \alpha \int_{1975}^{2019} \left( \frac{d^2 f}{dt^2} \right)^2 dt \rightarrow \min_{f(t)} \quad (1)$$

где первое слагаемое отвечает за близость к данным (квадратичное отклонение), а второе за сложность модели (кривизну функции). Прямая на рис. 1а является простейшим вариантом линейной аппроксимации ( $\alpha \rightarrow \infty$ ), она проходит слишком далеко от исходных данных. Ее противоположностью является кривая на рис. 1в – слишком сложная (переобученная) модель ( $\alpha \rightarrow 0$ ), воспроизводящая, помимо сути явления, все ошибки. Наконец, кривая на рис. 1б соответствует оптимальному балансу между близостью модели (функции) к измерениям и ее простотой. В последнем случае значение  $\alpha$  выбирается путем минимизации среднеквадратичной ошибки кроссвалидации.

Технология сбалансированной идентификации позволяет решать и более сложные задачи, в которых модели могут содержать значительное число уравнений с большим количеством неиз-



**Рис. 1.** Три варианта аппроксимации данных в зависимости от соотношения объема данных ( $D$ ) сложности модели ( $M$ ): (а) – слишком простая (недообученная) модель, (б) – оптимально сбалансированная модель, (в) – слишком сложная (переобученная) модель.



**Рис. 2.** Точки проведения исследований – 84 водосбора в зоне моделирования (влияния атмосферных выбросов комбината): 1 – источники выбросов, 2 – выпадения, 3 – почва, 4 – озера, 5 – донные отложения.

вестных функций. Для их идентификации могут использоваться разнородные данные. Критерий идентификации (1) в этом случае содержит слагаемые, соответствующие близости к каждому типу данных и слагаемые, формализующие понятие сложности для каждой неизвестной функции. Результатом применения технологии являются выбор математической модели с оптимальным балансом сложности и близости ее траектории к экспериментальным данным, оценки надежности данных и погрешностей моделирования (Соколов, Волошинов, 2018; Sokolov, Voloshinov, 2020), графические и числовые результаты моделирования исследуемого объекта.

#### *Использованные данные*

В основу модели легли современные представления о функционировании экосистемы водо-

сбора, включая озеро, и многочисленные натурные и экспериментальные данные. Были учтены систематические (с 1990 по 2018 г. с интервалом 4–5 лет) данные по состоянию 25 озер вокруг комбината (рис. 2). В процессе выполнения работы были привлечены опубликованные данные по атмосферным выбросам, выпадению, состоянию почв и донных отложений. Следует отметить, что используемые источники данных, являются результатом различных исследований и проектов, слабо связанных между собой.

В результате анализа научной литературы по последствиям выбросов загрязняющих веществ в исследуемом регионе удалось собрать экспериментальные данные, связанные со всеми компонентами модели. Кратко перечислим используемые источники и обозначим их роль в построении модели.

**Атмосферные выбросы загрязнений.** Для вычисления выпадений никеля необходимы оценки выбросов: до 1997 г. такие данные можно найти в (Кашулина, 2002) и (Раткин, 2001), после – в официальной статистике, в форме № 2-тп (воздух).

**Розы ветров.** Для расчета переноса атмосферных загрязнений необходимо знать розы ветров для двух источников загрязнений в поселке городского типа Никель и г. Заполярный

<https://world-weather.ru/archive/russia/nikel/>

<https://world-weather.ru/archive/russia/zapolyarny/>

**Выпадение (годовое поступление)** – текущий (на данный момент) показатель выпадения. Имеется 8 точек за 2005 г. из отчета (Current State..., 2008).

**Почва** – интегральный показатель выпадения, суммирует выпадения до момента проведения измерений. В работе используются данные по концентрации Ni: 4 точки за 2000 г. (Рассеянные элементы..., 2004), 14 точек за 2014 г. (Евдокимова и др., 2014) и 3 колонки, полученные нами в 2018 г. Фоновые значения берутся из нижнего горизонта.

**Озера.** Концентрации различных элементов (1990–2018) – быстрый (подвижный) показатель выпадения и медленный – выщелачивания из почв. Кроме того, используются площади водосбора и исследуемого озера. Всего имеется около 500 записей по озерам и времени. Это данные являются основой данного исследования, они собирались более двух десятилетий по единой методической схеме. Более подробное описание можно найти в (Moiseenko et al., 2020; Гашкина, Моисеенко, 2016). На данном этапе моделирования были выбраны 25 озер, которые попали в регион моделирования и для которых имеется много измерений в различные моменты времени (что существенно для описания временной динамики).

**Поступление в донные отложения.** Есть 2 точки по скорости аккумуляции осадков (Norton et al., 1996): одна для 1956, 1976, 1986 гг., другая для 1971 и 1986 гг.

**Донные отложения** – интегральный показатель выпадения, слои с привязкой к временным интервалам, отражают выпадения за эти периоды. Имеются концентрации в верхнем слое – 50 озер для 1992 г. из (Rognerud et al., 1993) (координаты добавлены нами). Используются оценки скорости седиментации из (Norton et al., 1996). Две колонки с датировкой из (Даувальтер и др., 2012; Даувальтер и др., 2015). В исследование добавлены также новые данные, полученные нами в 2018 г. для двух колонок донных отложений с датировкой.

На карте (рис. 2) приведены данные, связанные с последствиями атмосферных загрязнений комбината. Они используются для идентификации модели. Для моделирования предлагается выбрать регион с центром в г. Заполярный (именно

здесь находится начало координат). В регионе находятся два источника атмосферных выбросов Ni: поселок городского типа Никель (металлургия) и г. Заполярный (горно-обогатительный комбинат). Всего рассматривается 84 водосбора. Суммарная площадь бассейнов – 2181 км<sup>2</sup>. Суммарная площадь озер – 150 км<sup>2</sup>.

#### *Описание модели трансформации атмосферных загрязнений*

Балансовая модель трансформации атмосферных выбросов Ni в почве, воде и донных отложениях для одного источника и отдельного водосбора представлена на рис. 3 в виде потоковой диаграммы. Рассмотрим балансовую модель трансформации атмосферных выбросов Ni в почве, воде и донных отложениях. Единицей моделирования является озеро с соответствующим водосбором (почвой). Модель описывает 2 источника выбросов и 84 (не взаимодействующих между собой) водосбора.

Трансформацию загрязнений для водосбора, представленную на рис. 3, можно описать следующим образом. Источником загрязнения является промышленность (номер 1). С интенсивностью  $P(t)$  (номер 2) часть загрязнений выбрасывается в атмосферу (номер 3), откуда выпадает на поверхность в зависимости от времени  $t$ , расстояния до источника  $r$  и направления  $fi$ : интенсивность выпадения нерастворимых форм (номер 4a)  $Dunsol(t, fi, r)$ , растворимых (номер 4b)  $Dsol(t, fi, r)$ . Нерастворимая часть загрязнений попадает в почву (номер 5) и в донные отложения (номер 11). Загрязнение, попавшее в почву, частично задерживается в ней, частично смывается в донные отложения или переходит в растворимую форму (номер 6) и попадает в воду озера (номер 7). Загрязнения в растворимой форме попадают с интенсивностью  $Dsol(t, fi, r)$  (номер 4b) в воду озера, откуда могут выноситься с интенсивностью  $R$  (номер 8).

Схема на рис. 3, отражает лишь общее представление о функционировании объекта. Приведем более полное формальное математическое описание (основные уравнения) модели для водосбора. Каждый водосбор разбивается на две части: суша (площадь  $SQ_S$ ) и озеро (площадь  $SQ_W$ ). Начальный момент моделирования – 1946 г. Используемые обозначения расшифровываются в табл. 1.

1. Выпадение загрязняющих веществ от каждого источника. Предполагается мультипликативное представление функции.

Для источника в г. Никель ( $N$ ):

$$D_N(t, \varphi_N, r_N) = P_N(t)R_N(r_N)FI_N(\varphi_N),$$

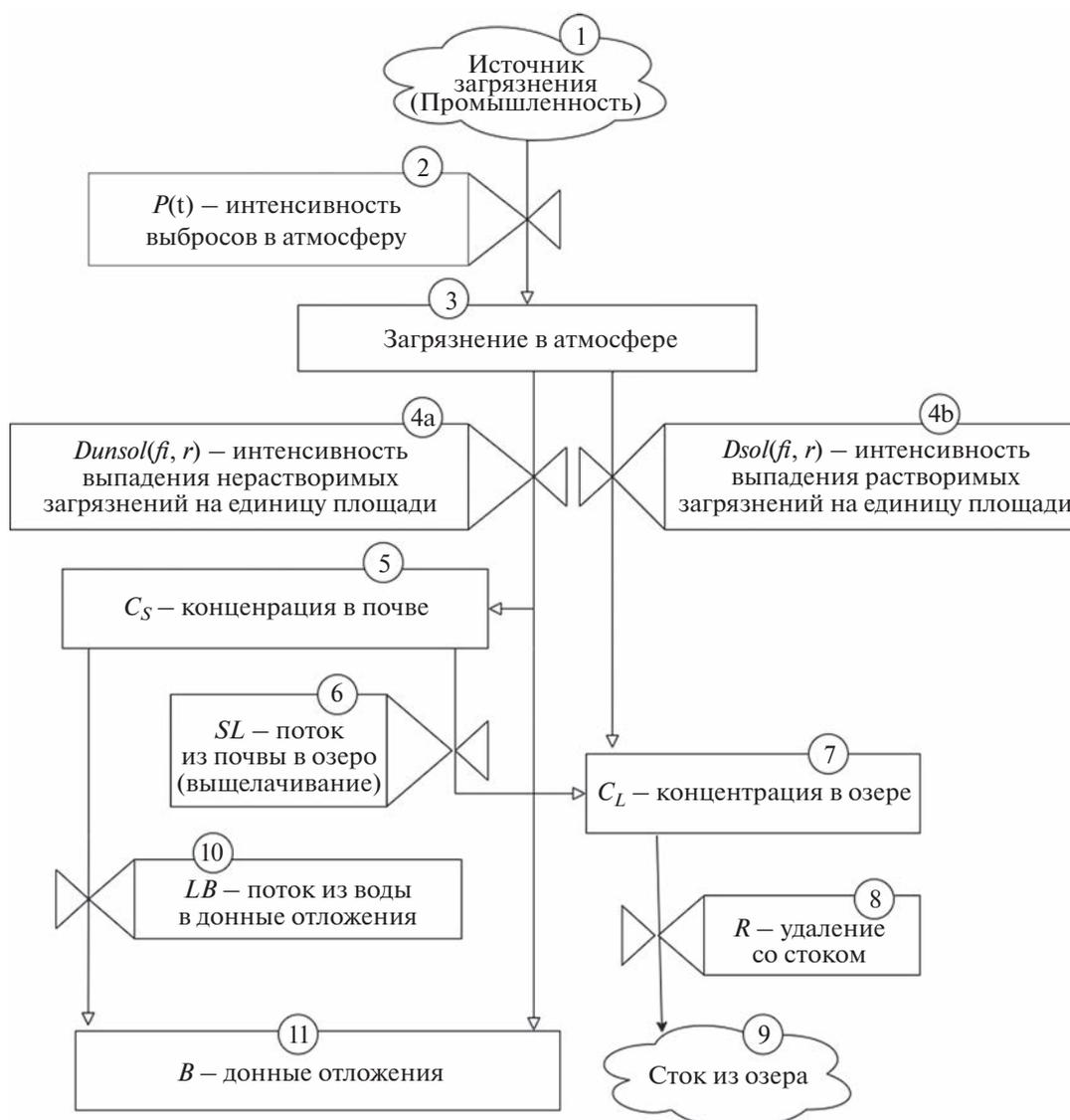


Рис. 3. Схематическое представление трансформации (атмосферных) загрязнений для водосбора.

где  $r_N$  – расстояние от источника до водосбора и  $\varphi_N$  – соответствующее направление (полярные координаты).

Аналогично для источника в г. Заполярный:

$$D_Z(t, \varphi_Z, r_Z) = P_Z(t)R_Z(r_Z)FI_Z(\varphi_Z).$$

2. Для каждого водосбора выпадение загрязняющих веществ (в растворимой и нерастворимой форме) от двух источников суммируется:

$$Dsol(t) = D_N(t, \varphi_N, r_N)sol(r_N) + D_Z(t, \varphi_Z, r_Z)sol(r_Z),$$

$$Dunsol(t) = D_N(t, \varphi_N, r_N)unsol(r_N) + D_Z(t, \varphi_Z, r_Z)unsol(r_Z).$$

3. Динамика запасов (содержания) загрязнения в почве:

$$dS/dt = Dunsol(t)(1 - Snow) - leachS(t),$$

$$S(0) = S_{fon}.$$

Предполагается, что в начальный момент запасы в почве соответствуют фоновым значениям, что в почве остаются только нерастворимые формы, выпавшие в бесснежный период, что процесс выщелачивания переводит Ni в растворимую форму, которая выносится из почвы в воду.

4. Динамика содержания (концентрации) загрязнения в воде озера

$$dW/dt = (Dsol(t) + leachS(t)SQ_S/(SQ_W + SQ_S) - precipW)/(H + precip).$$

Предполагается, что все растворимые формы попадают в озеро вместе со всеми осадками ( $precip = 0.40$  м/год), что все растворимые формы, образовавшиеся в почве в результате выщелачивания, добавляются в воду озера.

5. Донные отложения (по слоям):

$$B(t) = Dinsol(t)(1 + SQ_S/SQ_W)Snow + B_{fon}.$$

Таблица 1. Сокращения и единицы измерения

Сокращения	Расшифровка	Ед. изм.
$t$	Время	год
$r$	Расстояние от источника загрязнения до точки выпадения	км
$\varphi$	Угол направления от источника загрязнения до точки выпадения	град
$P(t)$	Мощность источника	т/год
$R(r)$	Зависимость интенсивности выпадения от $r$	$1/м^2$
$Fi(\varphi)$	Зависимость интенсивности выпадения от $\varphi$	—
$D$	Интенсивность выпадения (на единицу площади в единицу времени)	$мг/м^2/год$
$Dsol$	Интенсивность выпадения растворимой формы загрязнителя	$мг/м^2/год$
$Dinsol$	Интенсивность выпадения нерастворимой формы загрязнителя	$мг/м^2/год$
$sol$	Доля растворимой формы	—
$insol$	Доля нерастворимой формы	—
$S(t)$	Запас загрязнителя в почве в момент времени $t$	$мг/м^2$
$Snow$	Часть года со снежным покровом	—
$leach$	Выщелачивание: переход из нерастворимой в растворимую (результатом идентификации является $leach = 0.001$ )	$1/год$
$S_{fon}$	Фоновые значения запасов в почве	$мг/м^2$
$W(t)$	Концентрация загрязнителя в воде озера в момент времени $t$	$мг/м^3$
$SQ_S$	Площадь суши	$м^2$
$SQ_W$	Площадь озера	$м^2$
$precip$	Осадки	$м/год$
$H$	Условная глубина озера. Определяет интенсивность водообмена (результатом идентификации является $H = 1.2$ )	$м$
$B(t)$	Ежегодное поступление загрязнителя в донные отложения в момент времени $t$ . Запас загрязнителя в слое $t$	$мг/м^2 год$
$B_{fon}$	Фоновое ежегодное поступление загрязнителя в донные отложения	$мг/м^2 год$

Предполагается, что слой донных отложений формируется из нерастворимых форм, попадающих непосредственно на поверхность озера, из нерастворимых форм, попадающих непосредственно на сушу в зимний период (и попавших в озеро в половодье) и из фонового значения, отражающее доиндустриальные процессы выветривания коренных пород и выщелачивания почв.

Модель содержит множество неизвестных функций, которые необходимо определить (идентифицировать) так, чтобы обеспечить баланс между близостью траектории модели к данным и сложностью модели. Для этого и используется технология сбалансированной идентификации. Критерий идентификации и операторы, связывающие переменные модели с измерениями, здесь не приводятся.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Приведем некоторые полученные результаты моделирования состояния водосборов, находящихся в зоне действия атмосферных выбросов комбината “Печенганикель” (см. рис. 2), на временном интервале 1946–2030 гг. Реальные данные имеются до 2019 г. (выбросы) — так что можно считать, что прогноз осуществляется с 2019 г. Основным предположением прогноза является полное прекращение атмосферных выбросов комбината с 2022 г.

### Выбросы $N_i$

Исходные данные и результаты моделирования динамики атмосферных выбросов приводят-

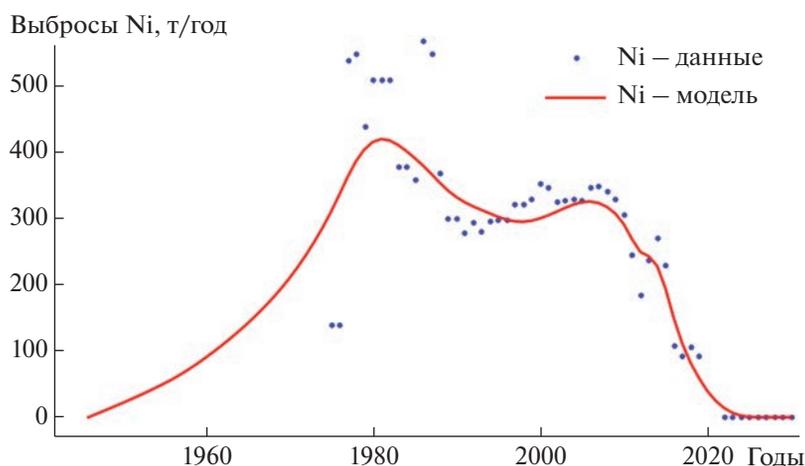


Рис. 4. Данные и результаты моделирования динамики атмосферных выбросов.

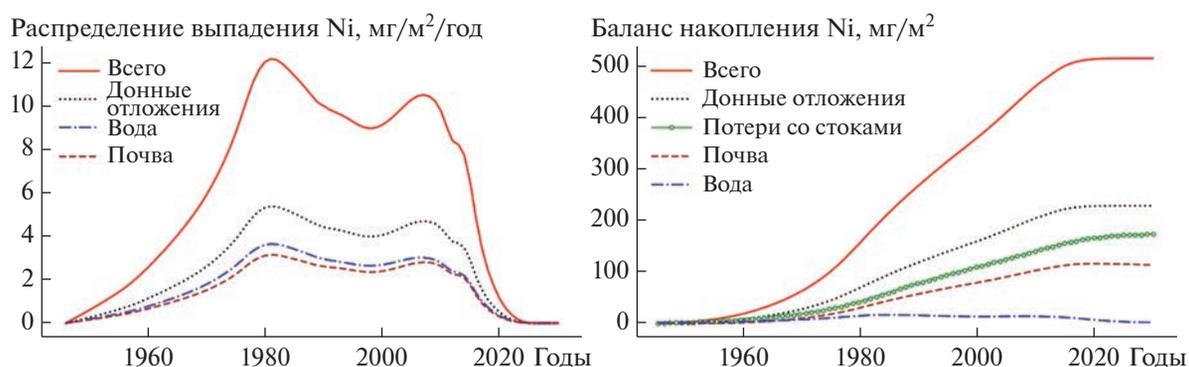


Рис. 5. (а) Распределение выпадения Ni. (б) Баланс накопления Ni.

ся на рис. 4. Модельная кривая до 1975 г. — ретро-спективные оценки выбросов. Данные с 2022 по 2030 гг. — прогноз нулевых выбросов. Значения в первых двух точках оценочные и, по-видимому, сильно занижены.

#### Поступление и накопление Ni

Распределение выпадения Ni по составляющим: почва (суша), вода (озера) и донные отложения для среднего водосбора приведено на рис. 5а. Из графика видно, что около 40% ежегодного выпадения Ni поступает в донные отложения и приблизительно по 30% — в воду и в почву. Здесь и далее под средним водосбором будем подразумевать среднее по 84 водосборам, взвешенное по площади.

Баланс накопления Ni по составляющим: почва (суша), вода (озера), донные отложения и потери со стоком для среднего водосбора на рис. 5б показывает, что около 50% выпавшего Ni накапливается в донных отложениях, 30% уходит со стоком и 20% накапливается в почве. Накоплением в воде можно пренебречь. Заметим, что с 2020-х гг. потери

со стоком только начинают отражаться на медленном снижении накопления в почве при стабилизации накопления в донных отложениях.

#### Динамика концентрации Ni в воде и содержания Ni в почве

Так как загрязнение воды и почвы представляют особый интерес, приведем их динамику на отдельных графиках.

На рис. 6а приведена динамика концентрации Ni в воде озер для среднего водосбора. Сравнение кривой на рис. 6а с исходными данными и результатами моделирования динамики атмосферных выбросов (рис. 4), позволяет сделать вывод, что вода в целом отслеживает динамику ежегодного выпадения Ni и к 2030 г. прогнозируется возвращение к фоновым значениям.

Динамика содержания Ni в почве для среднего водосбора (рис. 6б) демонстрирует накопление Ni до 2020 г. и затем медленное уменьшение вследствие процесса выщелачивания.

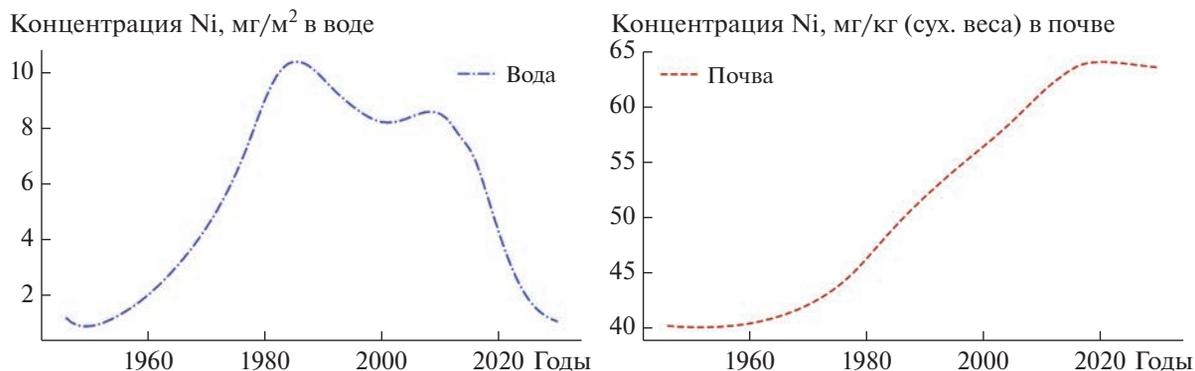


Рис. 6. (а) Концентрация Ni в воде озер. (б) Содержание Ni в почве.

### *Динамика загрязнений в территориальном разрезе*

На рис. 7 приведены результаты моделирования показателей загрязнения на всем регионе моделирования в различные моменты времени: 1995 г. — начало интенсивных исследований, 2005 г. — второй пик больших выбросов, 2018 г. — последний год интенсивных измерений; 2030 — конец прогноза. При расчетах использовали следующие предположения: начальная (1946 г.) концентрация Ni в воде равна  $1 \text{ мг/м}^3$ , фоновое значение содержания Ni в почве равно  $20 \text{ мг/кг}$  (сух. веса), отношение площади водосбора к площади озера равно  $15 : 1$ .

Представленные на рис. 7 выпадения Ni отражают максимальные выбросы в 1980-х гг., их увеличение после спада в 1990-х гг. (2005 г.), их снижение (2018 г.) и их прекращение после 2021 г. Это качественно соответствует результатам расчетов, полученным ранее (для отдельного года) с помощью более сложных моделей атмосферного переноса (Rognerud et al., 1993; Tømmervik et al., 1998).

Территориальное накопление Ni в почве расширялось вплоть до 2018 г. (изолиния близкая к фоновым значениям  $25 \text{ мг/кг}$  достигли  $50 \text{ км}$  и более). Следует заметить, что значительное загрязнение почв имеет ярко выраженный локальный характер и ограничивается  $10\text{-км}$  зоной. Если сравнивать уровень загрязнения почв в Садбери, Канада (Sudbury, Canada) (крупнейший в мире комплекс по выплавке никеля и меди), то максимальное накопление  $300\text{--}1600 \text{ мг/кг}$  наблюдалось в  $15\text{-км}$  зоне,  $120 \text{ мг/кг}$  — на расстоянии  $40 \text{ км}$ , и выходило на фоновые значения  $30 \text{ мг/кг}$  уже на расстоянии более  $90 \text{ км}$  от плавильного комплекса (Narendrula et al., 2013). Если реакция на снижение выпадений (2018 г.) и полное их прекращение (2021 г.) не отражается на накоплении Ni в почве, то отклики концентрации Ni в воде вполне ощутимы (рис. 7). Быстрая реакция вод на изме-

нение характера и интенсивности выбросов наблюдалась и в Садбери, Канада:

1) с 1972 г. после закрытия плавильного завода в Конистоне (Coniston) и строительства трубы высотой  $381 \text{ м}$  в Копер-Клиффе (Copper Cliff) водные системы начали восстанавливаться без каких-либо дополнительных мер (Gunn et al., 1995),

2) реакция качества вод также зафиксирована в первые несколько лет после ужесточения экологических нормативов по выбросам в 1990-х гг. (Ngiagu et al., 1998).

Донные отложения в достаточной степени отражают хронологию интенсивности выпадений Ni. Согласно результатам моделирования, представленным на рис. 5, интенсивность накопления Ni в донных отложениях была максимальна ( $4.48 \text{ мг/м}^2 \text{ год}$ ) в период с первого по второй пик выпадений 1980–2005 гг., тогда как по прогнозу в период 2018–2030 гг. будет составлять лишь  $0.23 \text{ мг/м}^2 \text{ год}$ . По данным одной из колонок, полученной в 2018 г. и охватывающий весь исследуемый период, донные отложения оз. Кейноярви, расположенного в  $15 \text{ км}$  от комбината “Печенганикель”, отражают максимальное содержание  $4187 \text{ мг/кг}$  Ni в период 2000–2006 гг., фоновое доиндустриальное содержание  $31 \text{ мг/кг}$  и современное накопление  $2545 \text{ мг/кг}$  в 2012–2018 гг. (рис. 8). В Канаде донные отложения оз. Дейзи (Daisy), расположенного в  $5 \text{ км}$  от плавильного завода в Конистоне (Coniston), отражают максимальное накопление  $4700 \text{ мг/кг}$  в 40-е года прошлого столетия до закрытия завода, тогда как донные отложения озер Сван (Swan) и Тилтон (Tilton), расположенных в  $13$  и  $14 \text{ км}$  от Копер-Клиффа (Copper Cliff), показывают максимальное накопление  $1400\text{--}1800 \text{ мг/кг}$  после строительства сверхдлинной трубы (Tropea et al., 2010). Подробный анализ (с толщиной слоев в  $1 \text{ мм}$ ) колонки донных отложений оз. Вермиллион (Vermillion), расположенного примерно в  $32 \text{ км}$  к западу от центра города

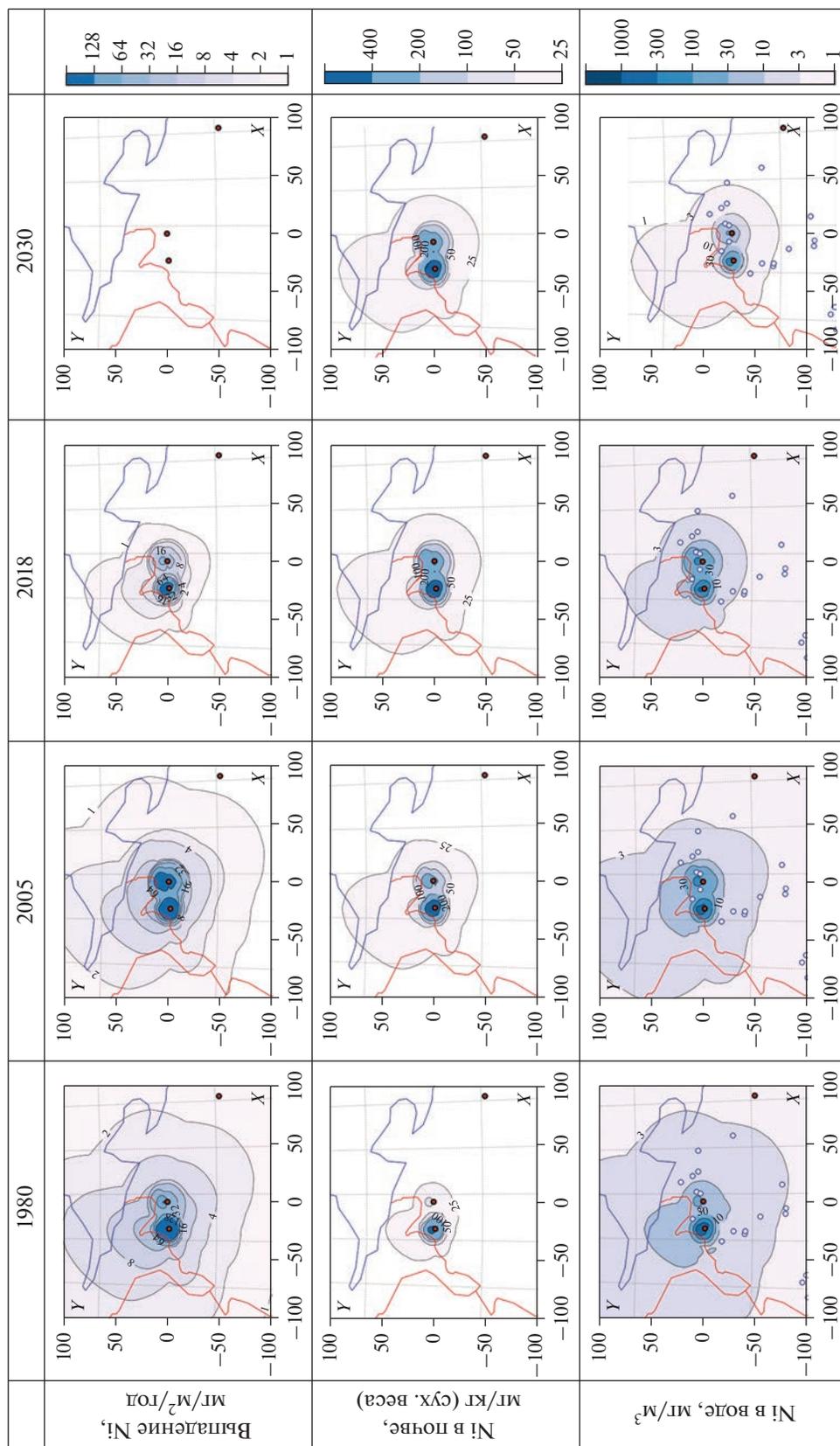


Рис. 7. Динамика загрязнений Ni в территориальном разрезе.

Садбери (Sudbury), свидетельствует о хорошем соответствии максимумов и минимумов накопления Ni в донных отложениях с количеством его производства до введения экологических норм в 1990-х гг., однако современное накопление 245 мг/кг (2010 г.) все еще высоко в сравнение с до-индустриальными концентрациями (39 мг/кг) в 1870-х гг., вероятно, из-за неатмосферного притока Ni с большого по размеру водосбора реки Вермиллион и дренажа хвостохранилищ (Schindler, Kamber, 2013).

Что касается почвы, то биогеохимические процессы здесь замедлены в силу низких температур. В период полярной зимы почва находится в замерзшем состоянии и выпавшие из атмосферы металлы накапливаются в снежном покрове и в период весеннего половодья стекают в реки и озера по замерзшей почве (аккумуляция металлов зимой практически отсутствует). В период короткого лета никель, поступивший с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность, задерживается в почвах в период вегетации и прочно закрепляется в их верхнем органогенном слое (до 90%). Например, более 100 лет работы комплекса в Садбери, Канада значительно отразилось только накоплением в 5-см органогенном слое почв (Narendrula et al., 2013). Медленное очищение почв объясняется инерционностью происходящих здесь процессов в почвах, что учтено в модели — она так же демонстрирует длительный период очищения почв от загрязнения. По модельным расчетам (рис. 5) интенсивность накопления Ni в почве составляла 2.35 мг/м<sup>2</sup> год в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнется медленное выщелачивание Ni из почвы с интенсивностью 0.19 мг/м<sup>2</sup> год. Необходимо отметить, что выщелачивание Ni может сильно зависеть от других загрязнений, в первую очередь от окислов серы. Многолетний (более 37 лет) опыт по реабилитации техногенных пустошей в районе Садбери показал, что на распределение металлов в почве в большей мере влияет pH и в меньшей содержание органического вещества (Kellaway et al., 2022).

Поверхностные воды более лабильный компонент природной системы “водосбор—озеро” и здесь наблюдается более стремительное повышение концентраций никеля в ответ на нарастание выбросов в атмосферу, которое достигло максимума к 1980-м гг. Воды суши также быстро реагируют и на их снижение. Быстрая реакция вод на снижение выпадений констатировалась и в водных системах в районе Садбери, Канада (Gunn et al., 1995; Ngiagu et al., 1998). Возможно, в той или иной степени на поток металлов в озера могут влиять процессы десорбции металлов из почв на водосборах, которые даже в случае отсутствия выпадений, в той или иной степени могут поступать

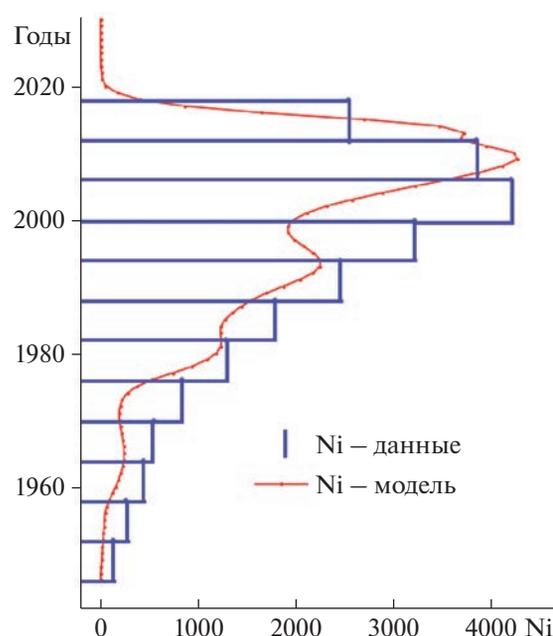


Рис. 8. Колонка донных отложений Ni (мг/кг сух вес) и модельная кривая.

с водосбора. Однако большая часть из них входит в состав органоминеральных комплексов и слабо высвобождается, как показывает опыт исследования озер вокруг плавильни в Садбери. Относительно диффузии из донных отложений, то в малых арктических озерах, питание которых на 70% обеспечено атмосферными выпадениями, воды озер практически сохраняют высокое насыщение придонных горизонтов кислородом, поэтому окислы металлов осаждаются и захораниваются в донных отложениях (Даувальтер и др., 2015), диффузия металлов из ДО пока мало влияет на концентрацию металлов в толще вод.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная на основе технологии сбалансированной идентификации модель продемонстрировала эффективность для реконструкции прошлого и прогноза состояния природных сред на водосборе в системе “атмосферные выпадения — почвы — воды суши”. На ее основе было предсказано, что остановка выбросов плавильного цеха комбината “Печенганикель” (которая произошла в декабре 2020 г.) не приведет к быстрому восстановлению и очищению природных сред от никеля, как одного из основных загрязняющих элементов. Наибольшей инерцией к восстановлению обладают почвы. Вряд ли исследование почв и донных отложений поможет понять современную динамику — это слишком медленные процессы. Более быстрый ответ можно ожидать от концентрации Ni в воде — при отсутствии выбросов

главным источником поступления будет являться выщелачивание накопленных в почве и ДО загрязнений. По модельным расчетам интенсивность накопления Ni в почве и донных отложениях составляла 2.35 и 4.48 мг/м<sup>2</sup> год в периоды максимальных выпадений (1980–2005 гг.), тогда как по прогнозу после остановки комбината начнется снижение накопления Ni в донных отложениях (0.23 мг/м<sup>2</sup> год) и медленное выщелачивание Ni из почвы (0.19 мг/м<sup>2</sup> год).

Преимущество представленной модели заключается в том, что она отражает полную картину происходящих процессов: структуру преобразования атмосферного загрязнения на всей исследуемой территории, балансовую оценку миграционных потоков и накопление загрязнения, территориального его распределения и прогноз состояния всех сред экосистемы в будущем.

*Авторы выражают благодарность научному редактору Т.Н. Бугаевой и рецензентам.*

*Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-17-00061.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И. (2016) Пространственно-временные закономерности изменения химического состава вод озер под влиянием выбросов медно-никелевых производств: прогноз закисления. *Геохимия*. (12), 1122–1137.
- Gashkina N.A., Moiseenko T.I. (2016) Character of spatio-temporal variations in the chemical composition of lake water under the influence of emission from copper–nickel plants: Prediction of acidification *Geochem. Int.* **54**(12), 1079–1093.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б. (2015) Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия. *Труды КарНЦ РАН*. (9), 62–75.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. (2012) Тенденции изменений химического состава донных отложений пресноводных Субарктических и Арктических водоемов под влиянием природных и антропогенных факторов. *Труды КолНЦ РАН*. (3), 55–87.
- Евдокимова Г.А., Мозгова Н.П., Корнейкова М.В. (2014) Содержание и токсичность тяжелых металлов в почвах зоны воздействия газозвушных выбросов комбината “Печенганикель”. *Почвоведение*. (5), 625–631.
- Кашулина Г.М. (2002) Аэротехногенная трансформация почв европейского субарктического региона. Апатиты: КНЦ РАН. Ч. 1. 158 с.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010) *Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды*. М.: Наука, 268 с.
- Моисеенко Т.И., Мегорский В.В., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. (2010) Влияние загрязнения вод на здоровье населения индустриального региона севера. *Водные ресурсы*. **37**(2), 194–203.
- Мотовилов Ю.Г. (2015) Оценки антропогенных загрязнений речных бассейнов тяжелыми металлами на основе модели ECOMAG. *Научное обеспечение реализации “Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 г.”*, Том 1. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 335–343.
- Рассеянные элементы в бореальных лесах. (2004) (Под ред. Исаева А.С.). М.: Наука, 616 с.
- Раткин Н.Е., Асминг В.Э., Кошкин В.В. (1999) Моделирование аэротехногенного загрязнения покрова (на примере Печенгского района). *Эколого-географические проблемы Кольского Севера*. Апатиты: Кольский научный центр РАН, Институт проблем промышленной экологии Севера, 28–42.
- Раткин Н.Е. (2001) Методологические и методические аспекты изучения закономерностей аэротехногенного загрязнения импактных территорий (на примере Мурманской области). Мурманск: Изд-во МГТУ, 2001. 118 с.
- Соколов А.В., Волошинов В.В. (2018) Выбор математической модели: баланс между сложностью и близостью к измерениям. *International J. Open Information Technologies*. **6**(9), 33–41.
- Current State of Terrestrial Ecosystems in the Joint Norwegian, Russian and Finnish Border Area in Northern Fennoscandia. (2008) *Working Papers of the Finnish Forest Research Institute 85* (Eds. Derome J., Myking T., Aarrestad P.A.). Helsinki, Finland: Finnish Forest Research Institute, 98 p.
- Gunn J., Keller W., Negusanti J., Potvin R., Beskett P., Winterhalder K. (1995) Ecosystem recovery after emission reductions: Sudbury, Canada. *Water Air Soil Pollut.* **85**, 1783–1788.
- Kellaway E.J., Eimers M.C., Watmough S.A. (2022) Liming legacy effects associated with the world’s largest soil liming and greening program in Sudbury, Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* **805**, 150321.
- Kvaeven B., Ulstein M.J., Skjelkvåle B.L. (2001) ICP Waters – An international program for surface water monitoring. *Water Air Soil Pollut.* **130**, 775–780.
- Moiseenko T., Sharov A. (2019) Large Russian lakes Ladoga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review. *Geosciences*. **9**, 492.
- Moiseenko T.I. (1999) The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels. *Sci. Total Environ.* **236**, 19–39.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Y. (2020) Water Chemistry of Arctic Lakes under Airborne Contamination of Watersheds. *Water*. **12**, 1659.
- Motovilov Yu.G. (2013) ECOMAG: a distributed model of runoff formation and pollution transformation in river basins solution. *IAHS Publ.* **361**, 227–234
- Narendrula R., Nkongolo K.K., Beckett P., Spiers G. (2013) Total and bioavailable metals in two contrasting mining regions (Sudbury in Canada and Lubumbashi in DR-Congo): relation to genetic variation in plant populations. *Chem. Ecol.* **29**(2), 111–127.
- Norton S.A., Appleby P.G., Dauvalter V., Traaen T.S. (1996) *Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by*

- studies of lake sediment. NIVA-Report 41/1996.* Oslo, Norway: NIVA, 18 p.
- Nriagu J.O., Wong H.K.T., Lawson G., Daniel P. (1998) Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 223, 99-117.
- Palmer M.A., Zedler J. B., Falk D.A. (2016) Foundations of Restoration Ecology (The Science and Practice of Ecological Restoration Series). 2<sup>nd</sup> ed. Washington, Covelo, London: Island Press. 584 p.
- Rognerud S., Norton S.A., Dauvalter V. (1993) *Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. NIVA-Report 522/93.* Oslo, Norway: NIVA, 18 p.
- Rydgren K., Halvorsen R., Töpper J.P., Auestad I., Hamre L.N., Jongejans E., Sulavik J. (2019) Advancing restoration ecology: a new approach to predict time to recovery. *J. Appl. Ecol.* 56, 225-234.
- Schindler M., Kamber B.S. (2013) High-resolution lake sediment reconstruction of industrial impact in a world-class mining and smelting center, Sudbury, Ontario, Canada. *Appl. Geochem.* 37, 102-116.
- Skjelkvale B.L., Andersen T., Fjeld E., Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T. (2001) Heavy Metals in Nordic Lakes; Concentrations, Geographical Patterns and Relation to Critical Limits. *AMBIO.* 30(1), 2-10.
- Sokolov A.V., Voloshinov V.V. (2020) Model Selection by Balanced Identification: the Interplay of Optimization and Distributed Computing. *Open Comput. Sci.* 10, 283-295.
- Stavi I., Siad S.M., Kyriazopoulos A.P., Halbac-Cotoara-Zamfir R. (2020) Water runoff harvesting systems for restoration of degraded rangelands: A review of challenges and opportunities. *J. Environ. Manage.* 255, 109823.
- Strobl K., Kollmann J., Teixeira L. H. (2019) Integrated assessment of ecosystem recovery using a multifunctionality approach. *Ecosphere.* 10(11), e02930.
- Tømmervik H., Johansen M.E., Pedersen J.P., Guneriusson T. (1998) Integration of remote sensed and in-situ data in an analysis of the air pollution effects on terrestrial ecosystems in the border areas between Norway and Russia. *Environ. Monit. Assess.* 49, 51-85.
- Tropea A.E., Paterson A.M., Keller W., Smol J.P. (2010) Sudbury sediments revisited: evaluating liminological recovery in a multiple-stressor environment. *Water Air Soil Pollut.* 210, 317-333.
- Waltham N.J., Elliott M., Lee S.Y., Lovelock C., Duarte C.M., Buelow C., Simenstad C., Nagelkerken I., Claassens L., Wen C.K.-C., Barletta M., Connolly R.M., Gillies C., Mitsch W.J., Ogburn M.B., Purandare J., Possingham H., Sheaves M. (2020) UN Decade on Ecosystem Restoration 2021–2030 – What Chance for Success in Restoring Coastal Ecosystems? *Front. Mar. Sci.* 7(71), 1-5.
- Zipkin E.F., Zylstra E.R., Wright A.D., Saunders S.P., Finley A.O., Dietze M.C., Itter M.S., Tingley M.W. (2021) Addressing data integration challenges to link ecological processes across scales. *Front. Ecol. Environ.* 19, 30-38.

## ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ”

© 2023 г. А. В. Жариков<sup>а</sup>\*, Е. В. Кронрод<sup>б</sup>, В. А. Минаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН),  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vil@igem.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

DOI: 10.31857/S0016752523070075, EDN: TKOXJW

Очередная двадцать третья конференция “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”, которая, как и предыдущие, была организована четырьмя институтами РАН: ГЕОХИ, ИФЗ, ИГЕМ и ИЭМ, а также Петрофизической комиссией Межведомственного петрографического комитета прошла с 26 по 30 сентября 2022 г. в Москве и в п. Борок Ярославской области.

198 участников конференции представили 42 российские и зарубежные научные, учебные и производственные организации. Среди них 34 российские: ГЕОХИ РАН, ИГЕМ РАН, ИФЗ РАН, ГО “Борок” ИФЗ РАН, ИЭМ РАН, ИПНГ РАН, ИТПЗ РАН, Геологический музей им. В.И. Вернадского РАН, ИПКОН РАН, ГИН РАН, ИПНГ РАН, ПИН РАН, ИКИ РАН, ИПТМ РАН, ИФХЭ РАН, ИФА РАН, ДВГИ ДВО РАН, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ИГГ УрО РАН, ИГМ СО РАН, ИМП СО РАН, ЮУ ФНЦ МИГ УРО РАН, ОИЯИ, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИТУ “МИСиС”, МГРИ, РУДН, КФУ, ГУ “Дубна”, Университет ИТМО, ФГБОУ ВО “ВГУ”, “Сколтех”, ООО “ЛС-КАМ”, ООО Центр комплексных исследований недр “Катары”, ООО “Норникель Технические Сервисы”; а также 9 зарубежных: БГУ, Баку, Азербайджан, Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Белоруссия, “Сатрап ресурсиз”, Канберра, Австралия, “Парс Кани”, Тегеран, Иран, Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Чанчунь и Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, Пекин, Китай, Университет Гутенберга, Майнц, Германия, Университет штата Орегон, США, Университет

Памуккале, Денизле, Турция, Лидский университет, Лидс, Великобритания.

Программа конференции включала 85 докладов, которые были представлены на заседаниях шести тематических секций. Оргкомитет выпустил сборник материалов конференции, который раздавался участникам. Электронная версия сборника размещена на сайтах институтов-организаторов, а также направлена в РИНЦ.

Работа конференции началась 26 сентября в Москве, в ГЕОХИ РАН. Открыл конференцию член Оргкомитета В.А. Кронрод. На заседании было представлено 32 доклада. На секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел была представлена термодинамическая модель образования гематита в условиях поверхности Луны (Дорофеева В.А., Базилевский А.Т., ГЕОХИ РАН); данные о распределении микрэлементного состава среди размерных фракций в энстатитовом хондрите Пилиствере ЕL6 (Лаврентьева З.А., Люль А.Ю., ГЕОХИ РАН); предложено объяснение механизма суперконтинентальной цикличности на основе галактической модели (Баренбаум А.А., ИПНГ РАН), представлена новая теория эксплозивных и эффузивных вулканических извержений (Сафронов А.Н., ИФА РАН), рассмотрена миграция ледяных планетезималей к внутренним планетам в системе Проксима Центавра (Инатов С.И., ГЕОХИ РАН); представлены данные о содержании воды в тектитовых и импактитовых стеклах (по данным ИК-спектроскопии) (Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б., Кононкова Н.Н., ГЕОХИ РАН), предложена теплофизическая модель Луны, согласованная с наличием зоны пониженной вязкости на границе мантия–ядро (Кронрод Е.В.,

Кронрод В.А., Кусков О.Л., ГЕОХИ РАН), результаты исследования влияния органического вещества на структурные характеристики и реологические свойства частично дифференцированного Титана (Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л., ГЕОХИ РАН); рассмотрена динамика и методы исследования лунных экзосферных пылевых частиц (Кузнецов И.А., Захаров А.В., Дольников Г.Г., Ляш А.Н., Шашкова И.А., Морозова Т.И., Карташева А.А., Шеховцова А., Абделаал М.Э., ИКИ РАН); результаты масс-спектрометрического исследования испарения расплавов CAIs (типы А и В) метеорита Ефремовка (Шорников С.И., Яковлев О.И., ГЕОХИ РАН); проанализированы вероятности столкновений тел, выброшенных с Земли и Луны, с планетами земной группы и Луной (Инатов С.И., ГЕОХИ РАН).

В рамках секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии” были представлены доклады о развитии фундаментальных основ биогеохимической индикации микроэлементов (Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Дегтярев А.П., Голубев Ф.В., Сафонов В.А., Гуляева У.А., ГЕОХИ РАН) и об оценке долговременного воздействия отходов добычи и переработки углей на окружающую среду (Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А., НИТУ “МИСИС”), а также об определении содержания макро- и микроэлементов во взвешенной угольной пыли, а на заседании секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” рассмотрены свидетельства сквозькоровых флюидных потоков на основе сейсмологических материалов и базы данных микроэлементного состава (<sup>1,2,3</sup>Родкин М.В., <sup>2</sup>Пуанова С.А., <sup>1</sup>Прохорова Т.В., <sup>1</sup>Рукавишникова Т.А., <sup>1</sup>ИТПЗ РАН, <sup>2</sup>ИПНГ РАН, <sup>3</sup>ИМГиЛ ДВО РАН).

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты электрохимического определения собственной летучести кислорода стекол базальтовых лав из различных регионов (Жаркова Е.В., Луканин О.А., ГЕОХИ РАН); определения кальция и стронция в почвах (Гуляева У.А., Кузьмина Т.Г., Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Дегтярев А.П., ГЕОХИ РАН); сравнительного нейтронографического текстурного анализа образцов метеоритов (Иванкина Т.И., ОИЯИ); исследований процессов развития контрастных эфлогитовых ассоциаций в Максютловском эфлогит-глаукофан-сланцевом комплексе (Федькин В.В., ИЭМ РАН); экспериментального моделирования фазовых соотношений в гаплогранитной глубоко дифференцированной системе на основе гранитов (Григорьева Е.И., Алферьева Я.О., МГУ); исследования некоторых особенностей образования корундовых анортозитов-кыштымитов Юж-

ного Урала по предварительным минералого-геохимические данным (<sup>1,2</sup>Сорокина Е.С., <sup>2</sup>Бочарников Р.Е., <sup>3</sup>Рассомахин М.А., <sup>2</sup>Бурэ С., <sup>2</sup>Хэгер Т., <sup>2</sup>Гросшопф Н., <sup>1</sup>Майницкий Университет имени Иоганна Гутенберга, г. Майнц, Германия, <sup>2</sup>ГЕОХИ РАН, <sup>3</sup>ЮУ ФНЦ УрО РАН); исследования взаимодействия фторсодержащего гранитного расплава и кальцита при 750°C и 1 кбар (Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Микшин А.В., Шекина Т.И., МГУ).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены результаты исследований термодинамических свойств конденсированной и газовой фаз волластонита (Шорников С.И., ГЕОХИ РАН); условий стабильности рейдита и его морфологии в импактиках (Глазовская Л.И., Щербаков В.Д., МГУ); экспериментального и термодинамического моделирования растворения шеелита в надкритических водных хлоридных растворах (Редькин А.Ф., Котова Н.П., ИЭМ РАН); исследования влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности (Николаев Г.С., ГЕОХИ РАН); исследования контакта геотермальной системы и риолитовой магмы на вулкане Крафла (Исландия) по данным бурения IDDP-1, численного моделирования и измерения dD (<sup>1,2</sup>Симакин А.Г., <sup>3</sup>Биндман И.Н., <sup>1</sup>ИЭМ РАН, <sup>2</sup>ИФЗ РАН, <sup>3</sup>Университет штата Орегон, США); изучения эффекта сверх-восстановления CO<sub>2</sub> в альбитовом расплаве при низкой летучести водорода (Симакин А.Г., Девятова В.Н. и Бондаренко Г.В., ИЭМ РАН); экспериментального изучения силикатных расплавов модельной системы SiO<sub>2</sub>—MgO—FeO и природного ферробазальта при высоких давлениях и температурах (Русак А.А., Луканин О.А., ГЕОХИ РАН); исследования особенности распределения редкоземельных элементов между двумя несмешивающимися расплавами при высоких температурах (Русак А.А., Шекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Алферьева Я.О., Хвостиков В.А.) и термодинамического моделирования переотложения компонентов Pb-Zn рудных жил на карбонатном барьере в постгидротермальных процессах (Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., Лубкова Т.Н., МГУ).

Конференция продолжила работу 27 сентября в ИФЗ РАН. Заместитель директора ИФЗ РАН Камзолкин В.А. открыл заседание и выступил с приветствием к участникам конференции. На заседании было заслушано 18 докладов.

На секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены результаты оценки достоверности петроплотностной и петромагнитных карт Воронцовского террейна Воронежского кристаллического массива (Муравина О.М., Овечкина А.С., Сотников А.А., ВГУ); данные о петрофизических свойствах ар-

хейских и рифейских пород в зоне сочленения Балтийского щита и Баренцево-морской платформы (п-ов Средний) (<sup>1</sup>Агаркова М.А., <sup>1,2</sup>Глазнев В.Н., <sup>1</sup>Жаворонкин В.И., <sup>1</sup>ВГУ, <sup>2</sup>ГИ КНЦ РАН); результаты сравнительной оценки качества петрофизических моделей, полученных методом группового учета аргументов (Пономаренко И.А., Муравина О.М., ВГУ); метаалгоритмического анализа методов электромагнитного мониторинга (Чирков Е.Б., ИФЗ РАН); ультразвуковых исследований образцов песчаника при нормальных условиях и динамическом воздействии (Кочанов А.Н., ИПКОН РАН).

На секции “Региональные геолого-геофизические исследования” были представлены результаты исследования особенностей поведения параметра  $V_p/V_s$  в области северо-западной границы погружающейся под Камчатку Тихоокеанской плиты (р-н северной группы вулканов Камчатки) (Славина Л.Б., Кучай М.С., ИФЗ РАН); рассмотрено возможное влияние процесса эволюции температуры осадков при эрозии морского дна на изменения поддонных гидратных скоплений (Суетнова Е.И., ИФЗ РАН).

На заседании секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены данные о самоорганизации “зародышевых” трещин при разрушении кварца (<sup>2</sup>Щербаков И.П., <sup>1,2</sup>Мамалимов Р.И., <sup>1</sup>Пономарёв А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе); влиянии сочетания циклического и статического нагружений химически закрепленного грунта на достоверность оценки его устойчивости методом термостимулированной акустической эмиссии (Новиков Е.А., Клементьев Е.А., НИТУ “МИСиС”); результаты оценки параметров подвижки в экспериментах типа стик-слип с помощью лазерного датчика расстояния (Казначеев П.А., Майбук З.-Ю.Я., Пономарев А.В., Соболев Г.А., Кох В.В., Краюшкин Д.В., ИФЗ РАН); нормирования сигналов с датчиков акустической эмиссии (Казначеев П.А., Кох В.В., Краюшкин Д.В., Майбук З.-Ю.Я., Пономарев А.В., ИФЗ РАН); исследования влияния трещинной пористости на параметр пористости доломитов Юряхского горизонта Восточной Сибири (<sup>1</sup>Белкова Е.А., <sup>2</sup>Жуков В.С., <sup>1</sup>МГУ, <sup>2</sup>ИФЗ РАН); применения модели множественной линейной регрессии для оценки прочностных свойств горных пород по лабораторным результатам геомеханических испытаний (Егоров Н.А., Гизатуллин Д.М., Леонова А.М., Шарычев И.В., Сергеев Д.С., ИФЗ РАН); экспериментальных исследований фильтрационно-емкостных свойств низкопроницаемых образцов Доманиковой свиты (Гизатуллин Д.М., Егоров Н.А., Леонова А.М., Шарычев И.В., ИФЗ РАН).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены результаты анализа упругих модулей и микроструктуры терригенных

пород Западной Сибири (Муналбаева М.Н., Фокин И.В., Баяк И.О., Гордеев Н.А., Багдасарян Т.Э., ИФЗ РАН); исследования скоростных характеристик образцов карбонатных пород Московской синеклизы (<sup>1</sup>Краснова М.А., <sup>1</sup>Белобородов Д.Е., <sup>1,2</sup>Дубиня Н.В., <sup>1</sup>Леонова А.М., <sup>1</sup>Тихоцкая О.А., <sup>1,2</sup>Тихоцкий С.А., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МФТИ).

Участники заседания секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” заслушали доклад “Реголит, возраст грунта и вода в Северном полушарии на видимой стороне Луны” (<sup>1</sup>Гусев А.В., <sup>1</sup>Хасанов Р.Р., <sup>2</sup>Мен Чжиго, <sup>3</sup>Пин Цзиньсонг, <sup>1</sup>КФУ, <sup>2</sup>Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Чанчунь, Китай, <sup>3</sup>Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, Пекин, Китай).

28 сентября работа конференции проходила в ИГЕМ РАН. Заместитель директора ИГЕМ РАН А.В. Жариков открыл заседание и поприветствовал участников. На сессии было представлено 20 докладов.

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты термического анализа, использованные для картирования Асканского месторождения бентонитовых глин (<sup>1</sup>Боева Н.М., <sup>1</sup>Мельников Ф.П., <sup>2</sup>Лучнева Н.В., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>МГРИ); данные о формах растворения кварца и каолинита, как типоморфных признаках продолжения процессов латеритизации в осадочных бокситах Центрального месторождения Чадобекского поднятия (<sup>1</sup>Слукин А.Д., <sup>1</sup>Боева Н.М., <sup>2</sup>Жегалло Е.А., <sup>2</sup>Зайцева Л.В., <sup>1</sup>Шипилова Е.С., <sup>1</sup>Макарова М.А., <sup>1</sup>Мельников Ф.П., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ПИН РАН); о включениях ксенолитов, расплавов и флюидов в оливине ультрамафитов как свидетельстве коровой контаминации в массиве Уйткомст (ЮАР, Бушвелд) (<sup>1</sup>Соловова И.П., <sup>1</sup>Юдовская М.А., <sup>1,2</sup>Аверин А.А., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ИФХЭ РАН); о первой находке Au-Ag наночастиц в плотном углекислотном флюиде средней коры (<sup>1</sup>Прокофьев В.Ю., <sup>2,3</sup>Бэнкс Д.А., <sup>1</sup>Лобанов К.В., <sup>4</sup>Селектор С.Л., <sup>5</sup>Миличко В.А., <sup>6</sup>Боровиков А.А., <sup>1</sup>Чичеров М.В., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>Университет Лидса, Лидс, Великобритания, <sup>3</sup>Университет Памуккале, Денизле, Турция, TR-20020 Denizli, Turkey, <sup>4</sup>ИФХЭ РАН, <sup>5</sup>Университет ИТМО, <sup>6</sup>ИМП СО РАН); результаты экспериментального исследования фазовых отношений в системе Pd-As-Sb (<sup>1,2</sup>Федяева М.А., <sup>2</sup>Каримова О.В., <sup>1,2,3</sup>Чареев Д.А., <sup>1</sup>МГУ, <sup>2</sup>ИГЕМ РАН, <sup>3</sup>ИЭМ РАН); Отработки методики проведения исследований арсенидов никеля при высоких температурах (<sup>1,2</sup>Михайлова П.С., <sup>2</sup>Каримова О.В., <sup>3</sup>Упорова Н.С., <sup>1,2,4</sup>Чареев Д.А., <sup>1</sup>Еремин Н.Н., <sup>1</sup>МГУ, <sup>2</sup>ИГЕМ РАН, <sup>3</sup>ИГГ УРО РАН, <sup>4</sup>ИЭМ РАН); результаты спектроскопического

исследования коричнево-желтых алмазов (<sup>1,2</sup>Титков С.В., <sup>2</sup>Смирнов А.А., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>МГРИ), а также особенностей структуры Nd-пирохлорных керамик (<sup>1,2</sup>Циркунова В.Д., <sup>2</sup>Уланова А.С., <sup>1</sup>МГУ, <sup>2</sup>ИГЕМ РАН).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены результаты экспериментального исследования распределении титана между цирконом и расплавом при высоких температурах (Борисов А.А., Борисовский С.Е., ИГЕМ РАН); распределения Ta и Nb в системах Ta–Nb (Чевычелов В.Ю., ИЭМ РАН), а также результаты моделирования развития метеорного флюида: состав минеральных ассоциаций (Стрельцова Н.И., ИГЕМ РАН).

На заседании секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены результаты идентификации геодинамической обстановки формирования магматических рудоносных комплексов (<sup>1</sup>Чиждова И.А., <sup>1,2</sup>Ханчук А.И., <sup>1</sup>Гореликова Н.В., <sup>2</sup>Раткин В.В., <sup>1</sup>Шелястина Е.В., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ДВГИ ДВО РАН); исследования возможности определения коэффициента извлечения нефти по индикаторным данным (<sup>1</sup>Хозяинов М.С., <sup>1</sup>Чернокожев Д.А., <sup>2</sup>Кузнецова К.И., <sup>1</sup>Университет “Дубна”, <sup>2</sup>ОИЯИ) и возможности использования петрофизических параметров оптического кварца для выделения его технологических типов (на примере месторождения Желанное, Приполярный Урал) (Бурмистров А.А., Земскова М.И., МГУ).

На секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии” были представлены результаты исследования влияния ориентации новых тектонических разломов на миграцию радионуклидов из подземного хранилища высокорadioактивных отходов (Мальковский В.И., ИГЕМ РАН) и повышенной скорости миграции радиоколлоида (Мальковский В.И., ИГЕМ РАН).

На заседании секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики” были заслушаны доклады о новых Rb–Sr изотопных данных о возрасте Пижемского титан-циркониевого месторождения Тимана (Макеев А.Б., Ларионова Ю.О., ИГЕМ РАН); о сравнительной характеристике лейкоксена Ярегского и Пижемского титановых месторождений Тимана (<sup>1</sup>Макеев А.Б., <sup>1</sup>Крупская В.В., <sup>1</sup>Морозов И.А., <sup>2</sup>Новикова А.С., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ГИН РАН); об альпийском тектоно-магматическом режиме некоторых структур Ирана и Малого Кавказа, Ближний Восток (<sup>1</sup>Романько А.Е., <sup>2</sup>Имамвердиев Н.А., <sup>3</sup>Викентьев И.В., <sup>1</sup>Дубенский А.С., <sup>1</sup>Ермолаев Б.В., <sup>4</sup>Хейда-

ри М., <sup>5</sup>Рашиди Б., <sup>1</sup>Киселев А.А., <sup>1</sup>Савичев А.Т., <sup>1</sup>Полещук А.В., <sup>1</sup>ГИН РАН, <sup>2</sup>Бакинский Государственный университет, Баку, Азербайджан, <sup>3</sup>ИГЕМ РАН, <sup>4</sup>Парс Кани, Тегеран, Иран, <sup>5</sup>Сатрап ресурсиз, гео-компания, Перт, Австралия), а также об истории землетрясений Русского Севера (Лобанов К.В., Чичеров М.В., Шаров Н.В., ИГЕМ РАН).

Работа конференции завершилась выездной сессией, заседание которой состоялось 30 сентября в Геофизической обсерватории “Борок” ИФЗ РАН (п. Борок, Ярославская область). Директор обсерватории С.В. Анисимов открыл заседание приветственным словом. На заседании было представлено 15 докладов.

На секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” были представлены доклады о влиянии органики на теплоперенос в каменно-ледяной мантии Титана (Кронрод В.А., Дунаева А.Н., Кусков О.Л., ГЕОХИ РАН); о магнитных микросферах антропогенного и космогенного происхождения и их подобии (<sup>1</sup>Цельмович В.А., <sup>2</sup>Максе Л.П., <sup>1</sup>Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ РАН, <sup>2</sup>БГУТ, Республика Беларусь); о реконструкции процессов разрушения образцов обыкновенных хондритов по минералого-петрографическим данным (<sup>1</sup>Никитин С.М., <sup>2</sup>Скрипник А.Я., <sup>1</sup>ЛП “ЛС КАМ”, <sup>2</sup>ГЕОХИ РАН).

В рамках секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены доклады о теоретической базе для интерпретации теплофизического мониторинга образцов пород при лабораторных петрофизических исследованиях (Калинина М.С., Савельев Е.Г., Соломатин В.В., Сколтех) и эффекте влияния миграции газов из недр на экологическую ситуацию горнопромышленных районов (<sup>1</sup>Батугин А.С., <sup>1</sup>Кобылкин А.С., <sup>1</sup>Мусина В.Р., <sup>1</sup>Шерматова С.С., <sup>2</sup>Хотченков Е.В., Емельянов С.В., <sup>4</sup>Диваков Д.В., <sup>1</sup>НИТУ “МИСис”, <sup>2</sup>ГГМ РАН, <sup>3</sup>ООО Центр комплексных исследований недр “Катар”, <sup>4</sup>РУДН).

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены доклады о микроскопических следах глобальной катастрофы 536 года, найденных в торфяниках (Цельмович В.А., Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ РАН); о вариациях направлений формирования разломов при испытании образцов горной породы (<sup>1</sup>Шихова Н.М., <sup>1,2</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Пономарёв А.В., <sup>1</sup>Патонин А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МГУ); об оценке амплитудного затухания сигналов ультразвукового зондирования по данным лабораторного эксперимента (<sup>1</sup>Патонин А.В., <sup>1</sup>Шихова Н.М., <sup>1,2</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Пономарёв А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МГУ); об изменении скоростей  $V_p$  и  $V_s$  в гра-

нитоидах под воздействием давления до 35 МПа (на примере образцов зоны Койна-Варна) (Дьяур Н.И., Краснова М.А., Пономарев А.В., Фокин И.В., Леонова А.М., Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Сергеев Д.С., ИФЗ РАН); о деформировании гранитоидов зоны Койна-Варна до разрыва и изменении скорости  $V_p$ ,  $V_s$  и  $V_p/V_s$  (Дьяур Н.И., Пономарев А.В., Фокин И.В., Леонова А.М., ИФЗ РАН); об изменении проницаемости горных пород при подготовке разрушения (<sup>1</sup>Пономарев А.В., <sup>1,2</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Фокин И.В., <sup>1</sup>Патонин А.В., <sup>2</sup>Штаталина Е.И., <sup>1</sup>Строганова С.М., <sup>1</sup>Шихова Н.М., <sup>1</sup>Сергеев Д.С., <sup>1</sup>Леонова А.М., <sup>1</sup>Егоров Н.А., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МГУ); о сопоставлении интегрального и дифференциального подходов при оценке сжимаемости порового пространства (Жуков В.С., Кузьмин Ю.О., ИФЗ РАН) и об исследовании влияния трещинной пористости на переход от упругих деформаций к разрушению (Жуков В.С., Кузьмин Ю.О., ИФЗ РАН).

Секция “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” была представлена докладами об экспериментальном изучении силикатных расплавов модельной системы  $\text{SiO}_2\text{—MgO—FeO}$  и природного ферробазальта при высоких давлениях и температурах (Русак А.А., Луканин О.А., ГЕОХИ РАН); об особенностях распределения редкоземельных элементов между двумя несмешивающимися расплавами при высоких температурах (экспериментальное исследование) (<sup>1</sup>Русак А.А., <sup>2</sup>Щекина Т.И., <sup>2</sup>Зиновьева Н.Г., <sup>2</sup>Алферьева Я.О., <sup>3</sup>Хвостиков В.А., <sup>1</sup>ГЕОХИ РАН, <sup>2</sup>МГУ, <sup>3</sup>ИПТМ РАН) и об исследовании скоростных характеристик образцов карбонатных пород московской синеклизы (<sup>1</sup>Краснова М.А., <sup>1</sup>Белобородов Д.Е., <sup>1,2</sup>Дубиня Н.В., <sup>1</sup>Леонова А.М., <sup>1</sup>Тихоцкая О.А., <sup>1,2</sup>Тихоцкий С.А., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МФТИ).

В ходе работы конференции подчеркивалась важность применения к решению важнейших проблем наук о Земле комплексного подхода, который включал бы в себя как физико-химические, петрофизические, геодинамические и численные эксперименты, так и полевые геологические и геофизические исследования. Результаты таких исследований позволят предложить новые, прорывные решения наиболее актуальных задач, отвечающих приоритетным направлениям развития фундаментальной науки, технологий и техники в Российской Федерации, развитию минерально-сырьевой базы, технологического суверенитета и экологической безопасности нашей страны.

Результаты проведенных экспериментальных физических и физико-химических исследований дают новую важную информацию как для выяс-

нения особенностей процессов в глубинных зонах Земли, так и уточнения вещественного состава и строения космических тел. В ряде докладов было уделено внимание новым методам аппаратного анализа вещественного состава и структуры геоматериалов, включая исследования наноструктур в горных породах. Накопленный научный материал находит применение для теоретического анализа и моделирования глубинного строения Земли и космических тел, а также в прикладных направлениях для поиска и разведки месторождений полезных ископаемых, в том числе энергоносителей, для решения проблем экологии в связи с обеспечением безопасной изоляции радиоактивных отходов в геологической среде.

В ходе состоявшейся дискуссии участники конференции подчеркивали важность и плодотворность идеи углубления междисциплинарных связей в науках о Земле, заложенной в тематике конференции. Совместный анализ результатов физико-химических и петрофизических исследований, использование результатов физического эксперимента в качестве исходных данных для численного моделирования, а также привлечение результатов региональных геолого-геофизических исследований дает возможность достичь качественно нового уровня интерпретации геофизических данных. Такой подход позволяет установить связи между наблюдаемыми геофизическими полями и вещественным составом, структурой и состоянием глубинных зон Земли, по-новому интерпретировать природу геофизических границ. Полученные результаты, особенно данные экспериментальных исследований при высоких  $PT$ -параметрах очень важны для построения и уточнения региональных моделей литосферы и понимания течения эндогенных процессов. Не менее актуальной областью применения полученных результатов физико-химических, петрофизических и геодинамических исследований являются проблемы генезиса рудных месторождений и поиска рудоносных структур. Наконец, важнейшей областью применения результатов работ, объединенных тематикой конференции, является геоэкология.

Подавляющая часть исследований, результаты которых были изложены в докладах, представленных на конференции, поддержана Министерством науки и высшего образования РФ и грантами ведущих российских научных фондов: РФФИ и РНФ.

Участники конференции выразили благодарность ее Оргкомитету, институтам-организаторам и высказали мнение о целесообразности проведения следующей конференции в 2023 г.

*Работа поддержана госзаданием ИГЕМ РАН и ГЕОХИ РАН.*